

COMPOSITION FOR FILLING APERTURE

Patent number: JP2002047430
Publication date: 2002-02-12
Inventor: RUTTER EDWARD W JR; TREFONAS PETER III; PAVELCHEK EDWARD K
Applicant: SHIPLEY CO LLC
Classification:
- international: *H01L21/312; H01L21/768; H01L21/3105; H05K3/00; H05K3/06; H01L21/02; H01L21/70; H05K3/00; H05K3/06; (IPC1-7): C08L101/06; C08K5/103; C08K5/42; C08L61/08; C09D5/32; C09D161/08; C09D201/00; G03F7/11*
- european: H01L21/312; H01L21/768B2D
Application number: JP20010125683 20010424
Priority number(s): US20000556542 20000424

Also published as:

EP1150343 (A2)
US6461717 (B1)
EP1150343 (A3)

Report a data error here

Abstract of JP2002047430

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for filling apertures which can provide a substantially and locally flat, aperture surface, and is more excellent in efficiency for filling a gap and etching resistance than a known composition. **SOLUTION:** This composition comprises one or more crosslinkable polymers each having a weight-average molecular weight of about 8,000 or less and an Mw/Mn value of at least 1.5, one or more acid catalysts, one or more crosslinking agents, and one or more solvents, wherein the crosslinkable polymers contain each a monomer having at least one hydroxyl group as a polymerization unit, the hydroxyl group being of at least about 3 wt.% relatively to the crosslinkable polymers.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47430

(P2002-47430A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	4 J 0 0 2
	5/42		4 J 0 3 8
C 0 8 L 61/08		C 0 8 L 61/08	
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-125683 (P2001-125683)	(71) 出願人	596156668 シップレーカンパニー エル エル シー Shipley Company, L. L. C. アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州 マルボロ フォレスト・ストリート455
(22) 出願日	平成13年4月24日 (2001.4.24)	(72) 発明者	エドワード・ダブリュ・ラター, ジュニア アメリカ合衆国マサチューセッツ州02038, フランクリン, クーパー・ドライブ・10
(31) 優先権主張番号	0 9 / 5 5 6 5 4 2	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)
(32) 優先日	平成12年4月24日 (2000.4.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アパーチャ充填用組成物

(57) 【要約】

【課題】 アパーチャ充填用組成物を提供する。

【解決手段】 約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記組成物が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 約 8000 以下の重量平均分子量および少なくとも 1.5 の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの 1 以上、1 以上の酸触媒、1 以上の架橋剤、並びに 1 以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約 3 重量%である、前記組成物。

【請求項 2】 1 以上の溶媒が 170℃以上の沸点を有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 M_w/M_n 値が少なくとも 2.0 である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 M_w/M_n 値が少なくとも 2.5 である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの約 5～約 25 重量%である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】 架橋可能なポリマーが約 5000 以下の重量平均分子量を有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 架橋可能なポリマーが重合単位として 1 以上の芳香族化合物を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】 全重合単位の少なくとも約 20 重量%の芳香族化合物を含む請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】 1 以上の可塑剤をさらに含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】 可塑剤が 2 塩基エステルである請求項 9 記載の組成物。

【請求項 11】 1 以上の可塑剤が、固形分の 0.5～約 100%の量で存在する請求項 9 記載の組成物。

【請求項 12】 架橋可能なポリマーが芳香族アルデヒド縮合体であり、酸触媒がブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸であり、架橋剤がテトラブトキシグリコールウリルであり、さらに溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 13】 請求項 1 記載の組成物を、アパーチャを有する基体の表面に配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱する工程を含む、電子デバイスの製造において、アパーチャのボトムを保護する方法。

【請求項 14】 アパーチャが請求項 1 の組成物を含む組成物を有するものである、前記アパーチャを有する基体。

【請求項 15】 アパーチャが、約 8000 以下の重量平均分子量、および少なくとも 1.5 の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの 1 以上、並びに 1 以上の架橋剤を重合単位として含む架橋されたポリマーの 1 以上を含む組成物を有し、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマ

ーの少なくとも約 3 重量%である、前記アパーチャを有する基体。

【請求項 16】 約 8000 以下の重量平均分子量、および少なくとも 1.5 の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの 1 以上、1 以上の酸触媒、1 以上の架橋剤、並びに 1 以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約 3 重量%である前記組成物を、基体の表面上に配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱することにより、該組成物を少なくとも部分的に硬化する工程を含む、実質的に平坦化された表面を提供する方法。

【請求項 17】 少なくとも部分的に組成物を硬化する前に、該組成物をリフローするのに十分な温度で基体を加熱することをさらに含む、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】 溶媒が 170℃以上の沸点を有する請求項 16 記載の方法。

【請求項 19】 M_w/M_n 値が少なくとも 2.0 である請求項 16 記載の方法。

【請求項 20】 M_w/M_n 値が少なくとも 2.5 である請求項 16 記載の方法。

【請求項 21】 ヒドロキシル基が、架橋可能なポリマーの約 5～約 25 重量%である請求項 16 記載の方法。

【請求項 22】 架橋可能なポリマーが約 5000 以下の重量平均分子量を有する請求項 16 記載の方法。

【請求項 23】 架橋可能なポリマーがモノマー単位として 1 以上の芳香族化合物を含む請求項 16 記載の方法。

【請求項 24】 全モノマー単位の少なくとも約 20 重量%の芳香族化合物を含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】 a) 2 以上の第 1 のアパーチャを基体に提供し；b) 約 8000 以下の重量平均分子量および少なくとも 1.5 の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの 1 以上、1 以上の酸触媒、1 以上の架橋剤、および 1 以上の溶媒を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約 3 重量%である、前記アパーチャ充填用組成物で、該 2 以上の第 1 のアパーチャを少なくとも部分的に充填し；c) 該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱し；d) 少なくとも部分的に充填された 2 以上の第 1 のアパーチャを連結する構造物をプラズマエッチングし；さらに e) 少なくとも部分的に硬化された組成物を、該 2 以上の第 1 のアパーチャから除去する工程を含む、電子デバイスを製造する方法。

【請求項 26】 アパーチャ充填用組成物の表面上に反射防止コーティングを配置する工程をさらに含む請求項

25記載の方法。

【請求項27】 アパーチャ充填用組成物と基体とのエッチング速度が実質的に適合されている請求項25記載の方法。

【請求項28】 層内にアパーチャを有する基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり、該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として芳香族モノマーを含み、さらに該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として脂肪族モノマーを含む、前記アパーチャ充填用組成物を配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに充分な温度で該基体を加熱する工程を含み；該アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合されている、電子デバイスの製造においてアパーチャのボトムを保護する方法。

【請求項29】 1以上のアパーチャが、架橋されたポリマーを含むアパーチャ充填用組成物を有し、該架橋されたポリマーのプラズマエッチング速度とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度が実質的に適合されている、前記1以上のアパーチャを層内に有する基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、概して、電子デバイスの製造の分野に関する。特に、本発明は、電子デバイスの製造に使用される基体の平坦化に関し、とりわけ、アパーチャ(apertures)の充填に関する。プリント配線板または半導体をはじめとする電子デバイスの製造においては、フォトレジストまたは反射防止コーティングをはじめとする、多くの物質の層が基体に適用される。特定の場合には、適用される層が基体に追従することが望まれるが、他の場合には、適用される層が平坦であることが望まれる。特に、下層が実質的なトポグラフィー(topography)を有する集積回路構造物における上層のパターニングにおいて、困難が生じる場合がある。そのようなパターニングにおける困難性の1つは、実質的な影響を与えることができる垂直方向のイクスカージョン(excursion)である。例えば、1または2ミクロンの垂直方向の変動が可能である。垂直方向のイクスカージョンが利用可能な焦点深度を奪い取ることができるので、そのような垂直方向の変動は、光学パターンの焦点を合わせるのを困難にする。可能な焦点深度を潜在的に向上させるために、そのような状況では、フォトレジスト層を全て同じ高さに配置するか、または平坦化するのが有利である。

【0002】フォトレジストを基体上に同じ高さに配置する方法の1つは、米国特許第4557797号(Fuller et al.)に開示されており、該方法は、ポリ(メチルメタアクリレート)(PMMA)の比較的厚い下層を有する多層構造物を使用して、平坦な表面、反射防止コーティングである薄い中間層、およびフォトレジスト物質である薄い上層を提供する。しかし、この系は、結果として、除去されなければならない厚いポリマー層を形成する。そのような層は典型的には、化学機械研磨(CMP)、エッチングおよびウエットケミカル法をはじめとする様々な方法によって除去される。そのような除去プロセスによる追加の時間およびコストのために、ポリマー層は、その後の除去を助けるため、できるだけ薄いことが望まれる。特定の反射防止コーティングは、それ自体で、フォトレジストの効果的な使用を十分に可能にするように、基体の表面を平坦化することができる。例えば、Adams et al., Planarizing AR for DUV Lithography, Microlithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI, Proceedings of SPIE vol. 3678, part 2, pp 849-856, 1999参照。しかし、そのような反射防止コーティングは、バイアおよびトレッチをはじめとするアパーチャを完全に充填することは開示されておらず、また、比較的低い耐エッチング性、および中程度から低いギャップ充填能を有する。耐エッチング性は、バイアのボトムが、トレッチのエッチングの間に保護されることを必要とする、デュアルダマシン(dual damascene)プロセスにおいて重要である。現在の反射防止コーティングは、小さな構造物、特にサブクォーターミクロンサイズの構造物のボトムを完全に充填するのに十分なギャップ充填能を有さず、またそのようなエッチングプロセスに対して、トレッチをエッチングする間にバイアのボトムを保護するだけの十分な耐性を有しない。

【0003】米国特許第5976703号(Nakata et al.)は、プリント配線板基体のための平坦化層を開示する。そのような平坦化層は、ポリシルフェニレンシロキサン(polysilphenylene siloxane)、またはポリシルフェニレンシロキサンのオルガノシロキサン(organosiloxane)とのコポリマーを使用する。これらのポリマーは、10~数百 μm の範囲のジオメトリーを有する構造物を平坦化できる。そのようなポリマーは半導体製造における使用について開示されておらず、さらに、その性能においては、デュアルダマシン製造プロセスにおけるような、その後の加工工程に耐えるように限定される。よって、平坦化された表面、および後の加工工程の間に構造物(features)のボトムを保護するのに充

分な耐エッチング性を有するアパーチャ充填物質を提供する必要性が継続して存在している。

【0004】驚くべきことに、本発明は、より少量のオーバーコーティングを用いた、表面の実質的な局所的な平坦化を提供し、公知の組成物よりも優れたギャップ充填能および優れた耐エッチング性を有することが見出された。また、驚くべきことに、本発明は、後の加工工程の間での、構造物、特に小さなアパーチャのボトムのプロテクションを提供することが見出された。よって、本発明は、デュアルダマシンプロセスを用いた半導体の製造において特に有用である。第1の態様においては、本発明は、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能な(cross-linkable)ポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含み、該架橋可能なポリマーが、重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である組成物を提供する。

【0005】第2の態様においては、本発明は、アパーチャが前記組成物を含む組成物を有するものである、前記アパーチャを有する基体を提供する。第3の態様においては、本発明は、アパーチャを有する基体の表面上に前記組成物を配置し；さらに少なくとも部分的に該組成物を硬化させるのに十分な温度で基体を加熱する工程を含む、電子デバイスの製造における、アパーチャのボトムを保護する方法を提供する。第4の態様においては、本発明は、アパーチャを有する基体であって、該アパーチャが、重合単位として、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、並びに1以上の架橋剤を含む、架橋されたポリマーの1以上を含む組成物を有し、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記アパーチャを有する基体を提供する。

【0006】第5の態様においては、本発明は、基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記組成物を配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で、該基体を加熱することにより、該組成物を少なくとも部分的に硬化する工程を含む、実質的に平坦化された表面を提供する方法を提供する。第6の態様においては、本発明は：a) 2以上の第1のアパーチャを基体に提供し；b) 該2以上の第1のアパーチャ

チャをアパーチャ充填用組成物で少なくとも部分的に充填し、該アパーチャ充填用組成物は約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含み、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり；c) 該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱し；d) 少なくとも部分的に充填された第1のアパーチャの2以上を連結する構造物をプラズマエッチングし；さらにe) 少なくとも部分的に硬化された組成物を、該2以上の第1のアパーチャから除去する工程を含む、電子デバイスを製造する方法を提供する。

【0007】第7の態様においては、本発明は、層内にアパーチャを有する基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり、該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として芳香族モノマーを含み、さらに該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として脂肪族モノマーを含む、前記アパーチャ充填用組成物を配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱する工程を含む；該アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度とアパーチャ含有層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合されている、電子デバイスの製造における、アパーチャのボトムを保護する方法を提供する。第8の態様においては、本発明は、層内にアパーチャを1以上有する基体であって、該1以上のアパーチャが架橋されたポリマーを含むアパーチャ充填用組成物を有し、該架橋されたポリマーのプラズマエッチング速度とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合されている前記基体を提供する。

【0008】本明細書を通じて使用されるものとして、他に特に示されない限りは、次の略語は次の意味を有する：℃＝摂氏温度；g＝グラム；cm＝センチメートル；nm＝ナノメートル；Å＝オングストローム；%wt＝重量パーセント；L＝リットル；mL＝ミリリットル；およびrpm＝1分間あたりの回転数。用語「ポリマー」とは、ダイマー、トリマー、テトラマー、オリゴマー、ホモポリマー、コポリマー等を意味する。用語「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよびメタアクリルの両方を含み、さらに用語「(メタ)アクリレート」

とは、アクリレートおよびメタアクリレートの両方を含む。同様に、用語「(メタ) アクリルアミド」とは、アクリルアミドおよびメタアクリルアミドの両方をいう。「アルキル」は直鎖、分岐鎖および環式アルキル基を含む。「クロスリンカー」および「架橋剤」は、本明細書において交換可能に使用される。用語「モノマー」とは、重合されることができる、エチレン性またはアセチレン性不飽和化合物をいう。「アパーチャ」とは、パイア、トレンチおよびこれらの組み合わせをいう。「構造物」とは、種々のジオメトリーをいい、アパーチャを含む。特に他に示されていない限りは、全ての量は重量パーセントであり、全ての比率は重量比である。全ての数値範囲は境界値を含み、組み合わせ可能である。

【0009】本発明は、実質的に局所的に平坦な表面を有する基体を提供することに関する。本発明は、後のエッチング工程から保護されるアパーチャを有する基体を提供することにも関する。構造物を有する基体のために、本発明は、全ての構造物の上に実質的に平坦な表面を提供し、さらに実質的に充填されたアパーチャを提供する。本発明は、半導体の製造におけるデュアルダマシンプロセスにおいて、パイアをはじめとするアパーチャを充填するのに特に適する。平坦化用組成物、およびアパーチャ充填用組成物、特にパイア充填用組成物として有用な本発明の組成物は、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含み、該架橋可能なポリマーは重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基は、架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である。架橋可能なポリマーは、約5000以下の重量平均分子量を有することが好ましく、より好ましくは約3000以下である。また、架橋可能なポリマーは少なくとも約300の重量平均分子量を有することが好ましく、好ましくは少なくとも約400であり、より好ましくは少なくとも約500である。よって、特に有用な重量平均分子量の範囲は約300～約5000である。

【0010】本発明の架橋可能なポリマーは低分子量で、広い分子量分布を有する。本発明の分子量分布は、ポリマーの分散度、すなわち、重量平均分子量の数平均分子量に対する比率(M_w/M_n)によって特徴づけられ、本発明のポリマーは典型的には、少なくとも1.5の M_w/M_n 値、すなわち分散度を有し、好ましくは少なくとも1.8、より好ましくは少なくとも2.0、さらにより好ましくは少なくとも2.5、さらにより好ましくは少なくとも3.0、最も好ましくは少なくとも3.5である。そのような架橋可能なポリマーの典型的な分散度は1.5～4の範囲であり、好ましくは1.8～4、より好ましくは2～4である。本発明のポリマーは重合単位として、1以上のヒドロキシル基を有するモノ

マーを含む。そのようなモノマーは脂肪族または芳香族であることができ、他の官能基を含むことができる。そのようなヒドロキシル基を有するモノマーは、1、2、3、4またはそれ以上のヒドロキシル基を有することができるものと理解される。ヒドロキシル基は架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約8重量%で含まれる。特に有用な架橋可能なポリマーは、約3～約25重量%のヒドロキシル基を有するものである。

【0011】好適な架橋可能なポリマーとしては、芳香族-アルデヒド縮合体、および重合単位として1以上のヒドロキシル基を有するモノマーを含む任意のポリマーが挙げられるがこれに限定されるものではない。本発明において有用な芳香族-アルデヒド縮合体としては、フェノールノボラック樹脂が挙げられるがこれに限定されるものではない。そのようなノボラック樹脂は、典型的には、フェノールのアルデヒドとの縮合によって調製され、さらに該ノボラック樹脂は公知であり、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、15巻、176～208ページ、1968を含む多くの刊行物に開示されており、該刊行物におけるそのような樹脂を教示する記載は本明細書の一部として参照される。フェノールはそれ自体が、そのようなフェノール樹脂の形成のために一般的に使用されるフェノールであるが、例えば、特に限定されるものではないが、レゾルシノール；没食子酸；ナフトール、クレゾール、キシレノールおよびp-tert-ブチルフェノールをはじめとするアルキル置換フェノール；並びにp-フェニルフェノールおよび4,4'-イソプロピルジフェノールをはじめとするビスフェノールのような、他のヒドロキシ置換芳香族化合物は同様に好適である。好ましいフェノールとしてはクレゾールが挙げられ、より好ましくは、m-クレゾール、m-およびp-クレゾールの混合物、2,5-キシレノール、並びにこれらの混合物が挙げられる。ヒドロキシ置換芳香族化合物の混合物は、本発明において有利に使用されることができる。

【0012】使用されるアルデヒドは、典型的にはホルムアルデヒドであるが、他のアルデヒド、例えば、これらに限定されるものではないが、アセトアルデヒド、フルフルアルデヒド(furfuraldehyde)および芳香族アルデヒドが使用されることができる。好ましい芳香族アルデヒドは、ヒドロキシル基がカルボニル基に対してオルト位置にあるものである。最も好ましい芳香族アルデヒドはサリチルアルデヒド、ベンズアルデヒドおよびこれらの混合物である。本発明の目的に好適な他の芳香族アルデヒドとしては、2-クロロベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、3-ニトロベンズアルデヒドなどが挙げられる。ア

ルデヒドの混合物が本発明において有利に使用されることができ、芳香族アルデヒドがホルムアルデヒド、またはパラホルムアルデヒドをはじめとするホルムアルデヒド先駆物質と混合される場合には、好ましくは、芳香族アルデヒドはホルムアルデヒドのモル数を超えて存在するものであり、より好ましくは、アルデヒド混合物の少なくとも約 90 重量%で存在するものである。

【0013】典型的には、フェノールノボラック樹脂は、フェノール、すなわち、ヒドロキシ置換芳香族化合物をアルデヒドと、酸の存在下で縮合することにより形成される。アルデヒドのモル濃度は、フェノールのモル濃度よりもわずかに少なくすることができるが、架橋された樹脂を形成させずに、フェノールの当量またはわずかに過剰な量で存在することもできる。この点で、フェノールのアルデヒドに対する比率は約 1.1 対 1.0 から 1.0 対 1.1 の間で変化することができる。米国特許第 5939511 号 (Zampini et al.) 参照。概して、本発明において架橋可能なポリマーとして有用な、そのような芳香族-アルデヒド縮合体の分散度は少なくとも約 2.5 であり、好ましくは少なくとも約 3.0 であり、より好ましくは少なくとも約 3.5 である。

【0014】任意の、ヒドロキシル基を有するエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物が、本発明におけるヒドロキシル基を有するモノマーとして有用である。そのようなヒドロキシル基を有するモノマーは脂肪族または芳香族であることができる。好適なヒドロキシル基を有するモノマーとしては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、メチロールフェノール、メチロールクレゾール、メチロールレゾルシノール、メチロールピロガロール、ヒドロキシエチルフェノール、ヒドロキシプロピルフェノール、ヒドロキシエチルクレゾール、ビニルフェノール、ビニルクレゾール、ビニルメトキシフェノール、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ヒドロキシフェニル (メタ) アクリレート、ジ-エチレングリコール (メタ) アクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) イタコネート、ビス (ヒドロキシエチル) シトラコネート、ビス (ヒドロキシエチル) フマレート、ヒドロキシエチルイタコネート、アリルフェノール、アリルメトキシフェノール、アリルアルコール、ビニルアルコールなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のヒドロキシル基を有するモノマーとの組み合わせに有用な、好適なモノマーとしては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリルアミド、アルキル (メタ) アクリレート、アルケニル (メタ) アクリレート、芳香族 (メタ) アクリレート、ビニル芳香族モノマー、窒素含有化合物およびこれらのチオアナログ、置換エチレ

ンモノマーなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0015】典型的には、本発明において有用なアルキル (メタ) アクリレートは、(C₁-C₂₄) アルキル (メタ) アクリレートである。好適なアルキル (メタ) アクリレートとしては、「ローカット (low cut)」アルキル (メタ) アクリレート、「ミッドカット (mid cut)」アルキル (メタ) アクリレートおよび「ハイカット (high cut)」アルキル (メタ) アクリレートが挙げられるがこれらに限定されるものではない。「ローカット」アルキル (メタ) アクリレートは、典型的には、アルキル基が 1-6 個の炭素原子を有するものである。好適なローカットアルキル (メタ) アクリレートとしては、メチルメタアクリレート (MMA)、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート (BMA)、ブチルアクリレート (BA)、イソブチルメタアクリレート (IBMA)、ヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0016】「ミッドカット」アルキル (メタ) アクリレートは、典型的には、アルキル基が 7-15 個の炭素原子を有するものである。好適なミッドカットアルキル (メタ) アクリレートとしては、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA)、2-エチルヘキシルメタアクリレート、オクチルメタアクリレート、デシルメタアクリレート、イソデシルメタアクリレート (IDMA、分岐 (C₁₀) アルキル異性体混合物をベースとする)、ウンデシルメタアクリレート、ドデシルメタアクリレート (ラウリルメタアクリレートとしても知られる)、トリデシルメタアクリレート、テトラデシルメタアクリレート (ミリスチルメタアクリレートとしても知られる)、ペンタデシルメタアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。特に有用な混合物としては、ドデシル-ペンタデシルメタアクリレート (DPMA)、直鎖および分岐鎖のドデシル、トリデシル、テトラデシルおよびペンタデシルメタアクリレートの混合物；およびラウリル-ミリスチルメタアクリレート (LMA) が挙げられる。

【0017】「ハイカット」アルキル (メタ) アクリレートは、典型的には、アルキル基が 16-24 個の炭素原子を有するものである。好適なハイカットアルキル (メタ) アクリレートとしては、ヘキサデシルメタアクリレート、ヘプタデシルメタアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、ノナデシルメタアクリレート、コシルメタアクリレート、エイコシルメタアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。ハイカットアルキル (メタ) アクリレートの特に有用な混合物としては、ヘキサデシル、オク

タデシル、コシルおよびエイコシルメタアクリレートの混合物であるセチルーエイコシルメタアクリレート (CEMA) ; 並びにヘキサデシルおよびオクタデシルメタアクリレートの混合物であるセチルステアシルメタアクリレート (SMA) が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0018】 上述のミッドカットおよびハイカットアルキル (メタ) アクリレートモノマーは、概して、試薬グレードの長鎖脂肪族アルコールを用いた標準的なエステル化方法によって調製され、これら商業的に入手可能なアルコールは、アルキル基が炭素原子を10~15個または16~20個有する、様々な鎖長のアルコールの混合物である。これらのアルコールの例としては、Vista Chemical companyからの、様々なチーグラ触媒化 (Ziegler catalyzed) ALFOLアルコール、すなわち、ALFOL1618およびALFOL1620、Shell Chemical Companyからの様々なチーグラ触媒化NEODOLアルコール、すなわち、NEODOL25L、並びにProctor & Gamble's社のTA-1618およびCO-1270のような天然物由来のアルコールが挙げられる。よって、本発明の目的のためには、アルキル (メタ) アクリレートは、命名された個々のアルキル (メタ) アクリレート製品を含むだけでなく、命名された特定のアルキル (メタ) アクリレートを主として含む、アルキル (メタ) アクリレートの混合物も含むものと意図される。

【0019】 本発明において有用なアルキル (メタ) アクリレートモノマーは、単独のモノマーであるか、またはアルキル部分の炭素原子の数が異なっている混合物であることができる。また、本発明において有用な、(メタ) アクリルアミドおよびアルキル (メタ) アクリレートモノマーは任意に置換されることができる。好適な任意の置換 (メタ) アクリルアミドおよびアルキル (メタ) アクリレートモノマーとしては、ヒドロキシ (C₂-C₆) アルキル (メタ) アクリレート、ジアルキルアミノ (C₂-C₆) -アルキル (メタ) アクリレート、ジアルキルアミノ (C₂-C₆) アルキル (メタ) アクリルアミドが挙げられるがこれらに限定されるものではない。特に有用な置換アルキル (メタ) アクリレートモノマーは、アルキル基に1以上のヒドロキシル基を有するものであり、特に、ヒドロキシル基がアルキル基においてβ-位 (2-位) にあるものである。置換アルキル基が分岐鎖または直鎖の (C₂-C₆) アルキルであるヒドロキシルアルキル (メタ) アクリレートモノマーが好ましい。好適なヒドロキシルアルキル (メタ) アクリレートモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート (HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチルメタアクリレ-

ト、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好適なヒドロキシルアルキル (メタ) アクリレートモノマーはHEMA、1-メチル-2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、およびこれらの混合物である。後者の2つのモノマーの混合物は、一般に、「ヒドロキシプロピルメタアクリレート」または「HPMA」と呼ばれる。

【0020】 本発明において有用な、他の置換 (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリルアミドモノマーは、アルキル基がジアルキルアミノ基またはジアルキルアミノアルキル基を有するものである。そのような置換 (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリルアミドの例としては、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチルメタアクリルアミド、N- (1, 1-ジメチル-3-オキソブチル) アクリルアミド、N- (1, 3-ジフェニル-1-エチル-3-オキソブチル) アクリルアミド、N- (1-メチル-1-フェニル-3-オキソブチル) メタアクリルアミド、および2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、アミノエチルエチレンウレアのN-メタアクリルアミド、N-メタアクリルオキシエチルモルホリン、ジメチルアミノプロピルアミンのN-マレイミド、並びにこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】 本発明において有用な、他の置換 (メタ) アクリレートモノマーとしては、γ-プロピルトリ (C₁-C₆) アルコキシシリル (メタ) アクリレート、γ-プロピルトリ (C₁-C₆) アルキルシリル (メタ) アクリレート、γ-プロピルジ (C₁-C₆) アルコキシ (C₁-C₆) アルキルシリル (メタ) アクリレート、γ-プロピルジ (C₁-C₆) アルキル (C₁-C₆) アルコキシシリル (メタ) アクリレート、ビニルトリ (C₁-C₆) アルコキシシリル (メタ) アクリレート、ビニルジ (C₁-C₆) アルコキシ (C₁-C₆) アルキルシリル (メタ) アクリレート、ビニル (C₁-C₆) アルコキシジ (C₁-C₆) アルキルシリル (メタ) アクリレート、ビニルトリ (C₁-C₆) アルキルシリル (メタ) アクリレート、およびこれらの混合物をはじめとするケイ素含有モノマーが挙げられる。本発明における不飽和モノマーとして有用なビニル芳香族モノマーとしては、スチレン (STY)、α-メチルスチレ-

ン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。ビニル芳香族モノマーとしては、上記モノマーに対応する置換体も含まれ、例えば、フッ素、塩素、または臭素のようなハロゲン基の1以上を含むハロゲン化誘導体；および、ニトロ、シアノ、(C₁-C₁₀)アルコキシ、ハロ(C₁-C₁₀)アルキル、カルボ(C₁-C₁₀)アルコキシ、カルボキシ、アミノ、(C₁-C₁₀)アルキルアミノ誘導体などが挙げられる。

【0022】本発明における不飽和モノマーとして有用な窒素含有化合物およびそのチオ-アナログとしては、2-ビニルピリジンまたは4-ビニルピリジンをはじめとするビニルピリジン；2-メチル-5-ビニル-ピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、2, 3-ジメチル-5-ビニル-ピリジン、および2-メチル-3-エチル-5-ビニルピリジンをはじめとする低級アルキル(C₁-C₈)置換N-ビニルピリジン；メチル-置換キノリンおよびイソキノリン；N-ビニルカプロラクタム；N-ビニルブチロラクタム；N-ビニルピロリドン；ビニルイミダゾール；N-ビニルカルバゾール；N-ビニルスクシンイミド；(メタ)アクリロニトリル；o-, m-, またはp-アミノスチレン；マレイミド；N-ビニル-オキサゾリドン；N, N-ジメチルアミノエチル-ビニル-エーテル；エチル-2-シアノアクリレート；ビニルアセトニトリル；N-ビニルフタルイミド；N-ビニル-チオ-ピロリドン、3-メチル-1-ビニル-ピロリドン、4-メチル-1-ビニル-ピロリドン、5-メチル-1-ビニル-ピロリドン、3-エチル-1-ビニル-ピロリドン、3-ブチル-1-ビニル-ピロリドン、3, 3-ジメチル-1-ビニル-ピロリドン、4, 5-ジメチル-1-ビニル-ピロリドン、5, 5-ジメチル-1-ビニル-ピロリドン、3, 3, 5-トリメチル-1-ビニル-ピロリドン、4-エチル-1-ビニル-ピロリドン、5-メチル-5-エチル-1-ビニル-ピロリドン、および3, 4, 5-トリメチル-1-ビニル-ピロリドンをはじめとするN-ビニル-ピロリドン；ビニルピロール；ビニルアニリン；およびビニルピペリジンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明における不飽和モノマーとして有用な置換エチレンモノマーとしては、アリルモノマー、ビニルアセテート、ビニルホルムアミド、ビニルクロライド、ビニルフルオライド、ビニルブロマイド、ビニルデンクロライド、ビニルデンフルオライド、およびビニルデンブロマイドが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0023】本発明の架橋可能なポリマーは、重合単位として、芳香族化合物の1以上を少なくとも約3重量%含むことが望ましく、好ましくは少なくとも約5重量%

であり、より好ましくは少なくとも約10重量%である。特に有用な架橋可能なポリマーは、重合単位の総量の少なくとも約20重量%の量でそれらを含む。架橋可能なポリマーが芳香族-アルデヒド縮合体の1以上を含むことがより好ましい。特に有用な架橋可能なポリマーは、芳香族-アルデヒド縮合体の1以上、および(メタ)アクリレートポリマーをはじめとする他のポリマーの1以上を含み、該芳香族-アルデヒド縮合体のM_w/M_n値は少なくとも2.5であり、好ましくは少なくとも3.0であるようなポリマーである。本発明の架橋可能なポリマーがシルフェニレン基を実質的に有しないのがさらに好ましく、シルフェニレン基を全く有しないのがより好ましい。架橋可能なポリマーは、典型的には、本発明の組成物中に、固形分の約60~約85%の量で存在し、好ましくは固形分の約70~約85%である。

【0024】本発明において有用な架橋剤は、酸で触媒されて、架橋可能なポリマーと架橋する任意のものである。好適な架橋剤としては、ジ-、トリ-、テトラ-、またはそれ以上の多官能性エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。本発明において有用な架橋剤の例としては、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルピリジン、ジビニルナフタレンおよびジビニルキシレン；およびエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリビニルシクロヘキサン、アリルメタアクリレート(ALMA)、エチレングリコールジメタアクリレート(EGDMA)、ジエチレングリコールジメタアクリレート(DEGDMA)、プロピレングリコールジメタアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート(TMPTMA)、ジビニルベンゼン(DVB)、グリシジルメタアクリレート、2, 2-ジメチルプロパン1, 3ジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール200ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタアクリレート、ポリエチレングリコール600ジメタアクリレート、ポリ(ブタンジオール)ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート、グリセリルプロ

アクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジビニルシラン、トリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルシラン、メチルトリビニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、ジビニルフェニルシラン、トリビニルフェニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、テトラビニルシラン、ジメチルビニルジシロキサン、ポリ（メチルビニルシロキサン）、ポリ（ビニルヒドロシロキサン）、ポリ（フェニルビニルシロキサン）、テトラ（C₁—C₈）アルコキシグリコールウリル（例えば、テトラメトキシグリコールウリルおよびテトラブトキシグリコールウリル）、並びにこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の架橋剤は、典型的には、固形分の約5～約25%の量で使用され、好ましくは固形分の約10～約22%である。

【0025】本発明において有用な酸触媒としては、遊離酸および酸発生剤が挙げられる。本発明の組成物と適合性であり、さらにポリマーと架橋剤の架橋を触媒するような、任意の遊離酸が本発明における使用に適する。遊離酸の例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロピルスルホン酸、フェニルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、およびトリフルオロメチルスルホン酸をはじめとするスルホン酸が挙げられるがこれらに限定されるものではない。酸発生剤としては、熱酸発生剤（TAG）、光酸発生剤（PAG）およびこれらの混合物が挙げられる。任意の熱酸発生剤および任意の光酸発生剤が本発明において有用である。熱酸発生剤は、熱処理時に酸を遊離するような任意の化合物である。好適な熱酸発生剤としては、2, 4, 4, 6-テトラブプロモシクロヘキサジエンオン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、この他の、有機スルホン酸のアルキルエステルおよびスルホン酸のアミン塩が挙げられるがこれらに限定されるものではない。活性化の際にスルホン酸を発生する化合物が一般的に好適である。光酸発生剤は光分解の際に酸を遊離する化合物である。好適な光酸発生剤としては、オニウム塩；1, 1-ビス（p-クロロフェニル）-2, 2, 2-トリクロロエタンをはじめとするハロゲン化非イオン性光酸発生剤；およびフォトレジスト組成物における使用のために本明細書中で開示される他の光酸発生剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0026】酸触媒は典型的には、本発明の組成物中に、固形分の約0.1～約8%の量で存在し、好ましくは、固形分の約0.5～約5%である。本発明においては、酸触媒の混合物が使用されるのが好ましい。好適な組み合わせとしては、遊離酸と光酸発生剤の組み合わせ、および遊離酸と熱酸発生剤との組み合わせが挙げられる。そのような酸触媒は一般的に知られているか、ま

たは商業的に入手可能であり、さらに精製することなく使用されることができる。本発明の組成物は1以上の溶媒を含む。配合物に適合性である任意の溶媒が好適である。低い粘度の溶媒が好ましい。好適な溶媒としては、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、エチルラクテート；または2-メトキシエチルエーテル（ジグリム）、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテルの1以上；メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールをはじめとするエーテルとヒドロキシ基の両方を有する溶媒；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよび他の2塩基エステルをはじめとするエステル；プロピレンカーボネート並びにガンマ-ブチロラクトンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明において有用な、特に好適な溶媒は比較的高沸点、すなわち、少なくとも約170℃、好ましくは少なくとも約190℃の沸点を有するような溶媒である。溶媒の混合物が、本発明において有利に使用されることができる。よって、本発明の溶媒は1以上の他の溶媒と混合されることができる。そのような他の溶媒は高沸点または低沸点のいずれであっても良い。

【0027】本発明の組成物は任意に、1以上の他の成分、これらに限定されるものではないが、例えば、可塑剤、界面活性剤、レベリング剤、染料、顔料、発色団等を含むことができる。可塑剤は本発明の組成物に添加され、組成物の特定の特性を改良することができる。好適な可塑剤としては、ジメチルアジベートおよびジメチルスクシネートをはじめとする2塩基エステルが挙げられるがこれらに限定されるものではない。可塑剤の混合物が本発明において使用されることができる。典型的には、可塑剤は、固形分の約0.5～約10%の量で使用され、好ましくは、固形分の約1～約5%である。1以上の可塑剤が本発明の組成物において使用されるのが好ましい。固形分の約50まで～約100%までのような、より多量の可塑剤が本発明において有利に使用されることができることが当業者に認識される。

【0028】本発明において有利なレベリング剤としては、Union Carbideからの商品名Silwet 7604として入手可能なものをはじめとする表面レベリング剤、または3M Companyから入手可能な界面活性剤FC430が挙げられる。そのようなレベリング剤の選択および量は当業者の能力の範囲内の事項である。本発明の組成物は、反射防止コーティングとして機能することもできる。例えば、架橋可能なポリマーおよび／または架橋剤が芳香族基を含む場合には、そのような組成物は、193nmの放射線のための反射防

止組成物として使用されることができる。別の態様においては、染料または発色団が、例えば、共重合または混合することによって、本発明の組成物に添加されることができ、他の波長の放射線において有用な反射防止組成物を提供することができる。

【0029】溶媒中の乾燥成分、すなわち、架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、および架橋剤の1以上の濃度は、適用方法のような種々の要因に応じて変化する。一般的には、本発明の組成物の固形分含量は、組成物の総重量の約0.5〜25重量%であり、好ましくは、組成物の総重量の約2〜20重量%の範囲で変化する。本発明の組成物は、成分を任意の順序で混合することにより調製される。特に、好適な本発明の組成物としては、架橋可能なポリマーが芳香族−アルデヒド縮合体であり、酸触媒がブロックされた(blocked)ドデシルベンゼンスルホン酸であり、架橋剤がテトラメトキシグリコールウリルまたはテトラブトキシグリコールウリル、好ましくはテトラブトキシグリコールウリルであり、さらに溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである組成物が挙げられる。

【0030】本発明の組成物は、電子デバイスをはじめとする基体の表面を実質的に平坦化するのに有用である。特に有用な基体としては、プリント配線板、導電体、および半導体の製造において使用されるウエハーのような半導体デバイスが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の組成物は基体に適用され、スピンコーティングをはじめとする任意の種々の手段によって、平坦化されることができる。基体に適用される場合に、本発明の組成物は基体の表面上に堆積されたコーティングまたは層を提供する。組成物がスピンコーティングによって半導体ウエハーのようなものに適用される場合には、得られる膜の厚さが、例えば、約200Å未満〜約1.5μmとなるように制御されることができる。本発明は、分子量が8000以下であって、 M_w/M_n 値が少なくとも1.5である架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上および溶媒の1以上を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーがモノマー単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である前記組成物を、基体の表面上に堆積させ；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で、該基体を加熱することにより該組成物を少なくとも部分的に硬化する工程を含む、実質的に局所的に平坦化された表面を基体上に提供する方法を提供する。

【0031】図1は、基体16上に堆積された、アパーチャを有する層10におけるバイア12の断面図であり、該バイアは本発明の組成物14によって完全に充填されており、該組成物14はアパーチャを有する層10をオーバーコートし、実質的に平坦化された表面を形成

する。実質的に平坦化された基体とは、実質的に充填されたアパーチャを有する基体をいう。「実質的に充填された」アパーチャは、約2〜約100のアパーチャ充填比率(aperture fill ratio; AFR)を有する。AFRは、2より大きいアスペクト比を有し、好ましくは0.5μm以下のサイズを有するアパーチャのために、式A/Bによって定義され、式中、Aはアパーチャ内でのアパーチャ充填用組成物の高さであり、Bはアパーチャを有する層の表面上のアパーチャ充填用組成物のフィルムまたは層の厚さである。この関係はさらに図2に示され、図2は、基体16の上に配置されたアパーチャを有する層10におけるバイア12の断面図であり、該バイアは本発明の組成物14によって実質的に充填されている。上述のAFRは、図1に示されるような完全に充填されたアパーチャ、または図2に示されるような部分的に充填されたアパーチャについて決定されることができる。

【0032】典型的には、本発明の組成物は、約75℃〜約250℃、好ましくは約90℃〜約225℃の温度で加熱されることにより、少なくとも部分的に硬化される。「少なくとも部分的に硬化される」とは、アパーチャ充填用組成物が少なくとも約10%架橋していることを言う。アパーチャ充填用組成物は実質的に架橋されるのが好ましく、完全に架橋されるのがより好ましい。本発明の組成物は、該組成物で被覆された基体を1ステップまたは2ステップベークにかけることによって硬化されることができる。1ステップベークは、本発明の組成物を少なくとも部分的に、好ましくは実質的に架橋するのに十分な温度および時間で、該組成物を加熱する。別法では、2ステップベークが使用されることができ、該2ステップベークでは、本発明の組成物を硬化するには充分ではないが、該組成物をリフローさせ平坦化を向上させることができるような第1の温度で該組成物を加熱し、続いて、該組成物を少なくとも部分的に、好ましくは実質的に架橋するのに十分な第2の温度および時間で加熱する。2ステップベークが使用される場合には、本発明の組成物を含む基体は、AFRが少なくとも10%、好ましくは少なくとも15%、より好ましくは少なくとも25%増加するような温度および時間で加熱される。

【0033】よって、本発明は、重量平均分子量が8000以下であって、 M_w/M_n 値が少なくとも1.5である架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上および溶媒の1以上を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である前記組成物を、基体上に堆積させ；該組成物をリフローさせるのに十分な第1の温度で該基体を加熱し；次いで、該組成物を硬化するのに十分な第

2の温度で該基体を加熱する工程を含む、基体上での実質的に局所的に平坦化された表面も提供する。基体は、1以上のアパーチャを有することが好ましい。

【0034】そのようなプロセスは、架橋されたポリマーフィルム、コーティングまたは層を有する、実質的に平坦化された表面を有する基体を生じさせ、該フィルムは重合単位として、架橋可能なポリマーの1以上および架橋剤の1以上を含み、該架橋可能なポリマーは8000以下の重量平均分子量、および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有し、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを有し、さらに該ヒドロキシル基は、該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である。本発明は、実質的に局所的に平坦化された表面を提供するのと同時に、半導体製造でのデュアルダマシンプロセスにおいて、バイアを保護するのに特に有用である。よって、本発明は、アパーチャを有する基体であって、該アパーチャが架橋されたポリマーを含む組成物を含み、該架橋されたポリマーが重合単位として架橋可能なポリマーの1以上および架橋剤の1以上を含み、該架橋可能なポリマーが8000以下の重量平均分子量、および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有し、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であるような、前記アパーチャを有する基体を提供する。

【0035】デュアルダマシンプロセスにおいては、まず、バイアをはじめとするアパーチャが誘電体層をはじめとする基体に形成され、任意に反射防止コーティングが適用され、次いで、フォトレジスト層が適用され、トレレンチがパターン付けされ、レジストが露光され、現像され、さらにトレレンチがエッチングされる。そのようなプロセスにおいては、アパーチャのボトムは、保護されなければ損傷を受ける場合がある。本発明は、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する、架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上、および溶媒の1以上を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを有し、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記アパーチャ充填用組成物を基体の表面上に堆積させ、さらに該基体を、該組成物を硬化するのに十分な温度に加熱する工程を含む、電子デバイスの製造においてアパーチャのボトムを保護する方法を提供する。

【0036】デュアルダマシンプロセスは半導体デバイスの製造において重要である。よって、本発明は、a) 基体に2以上の第1のアパーチャを提供し；b) 少なくとも部分的に該第1のアパーチャの1以上を、アパーチャ充填用組成物で充填し、該組成物は、約8000以下

の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上、および溶媒の1以上を含み、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの約3重量%である、前記アパーチャ充填用組成物であり；c) 該基体を加熱して、少なくとも部分的に該組成物を硬化させ；d) 少なくとも部分的に充填された第1のアパーチャの2以上を連結する第2のアパーチャをプラズマエッチングし；さらにe) 少なくとも部分的に硬化された該組成物を該2以上の第1のアパーチャから除去する工程を含む、電子デバイスを製造する方法を提供する。そのようなデュアルダマシンプロセスにおいては、プロセスは、アパーチャ充填用組成物の表面上に反射防止コーティングを堆積させる工程をさらに含むことが好ましく、該反射防止コーティングの表面上にフォトレジストを堆積させることがより好ましい。次いで、フォトレジストは、エッチングの前に化学放射線を用いて露光される。そのようなプロセスにおいては、アパーチャ充填用組成物と基体のプラズマエッチング速度が、実質的に適合していることがさらに好ましい。

【0037】本発明のアパーチャ充填物質があまりに耐プラズマエッチング性である、すなわち、誘電体層のようなアパーチャを有する物質よりもゆっくりとエッチングされる場合には、トレレンチをエッチングする間に問題が起こる。図3はそのような場合に関するものであり、アパーチャを有する物質20がエッチングされ、トレレンチ22を形成する場合に、除去するのが困難な「フェンス(fence)」またはオルガノメタリック(organometallic)ポリマー残留物24が、アパーチャ充填用物質26に隣接して生じる。そのようなフェンス24は、図4に示されることができると、デュアルダマシンプロセスの銅28での金属化の後に残留する場合がある。

【0038】アパーチャ充填用物質のプラズマエッチング速度を、基体のアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度に実質的に適合させることにより、そのようなフェンスの形成が低減されるか、または除去される。本発明のアパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度は、該組成物における芳香族基の非芳香族基に対する比率を調節することにより調節されることができる。例えば、物質中の芳香族基の含量を低減させることにより、該物質のプラズマエッチング速度は増加する。よって、アパーチャ充填物質のプラズマエッチング速度がより高いことを要求するような適用のためには、組成物中の芳香族基の含量が低減されること、例えば、架橋可能なポリマーまたは架橋剤における芳香族基の量を低減することが好ましい。芳香族化合物含量のそのような低減は、脂肪族化合物を芳香族化合物の代わりに用いること

によって、容易に達成されることができる。よって、芳香族モノマーを脂肪族モノマーで置き換えることにより、組成物のプラズマエッチング速度が増加する。例えば、デュアルダマシンプロセスを用いた半導体の製造においては、アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度が、誘電体層をはじめとするアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度に実質的に適合することが好ましい。「実質的に適合したプラズマエッチング速度」とは、アパーチャを有する物質のプラズマエッチング速度が、アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度よりも、約1から2倍大きい耐エッチング性であることを意味する。本発明のアパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度は、アパーチャを有する物質のプラズマエッチング速度の1～2倍であるのが好ましい。アパーチャ充填用組成物とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度を実質的に適合させる場合、アパーチャ充填用組成物における架橋可能なポリマーの芳香族基の含量が低く、例えば、約10重量%未満、好ましくは約5重量%未満、より好ましくは実質的に芳香族基を含まないことが好ましい。

【0039】よって、本発明は、層内にアパーチャを有する基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の M_w/M_n 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上並びに溶媒の1以上を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシル基は該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり、該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として芳香族モノマーを含み、さらに該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは、重合単位として脂肪族モノマーを含む、前記アパーチャ充填用組成物を堆積させる工程；および基体を、該組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な温度で加熱する工程を含み；該アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度と、該アパーチャを有する層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合している、電子デバイスの製造におけるアパーチャのボトムを保護する方法を提供する。

【0040】また、本発明に従って、層内に1以上のアパーチャを有する基体であって、該1以上のアパーチャが、架橋されたポリマーを含むアパーチャ充填用組成物を含み、該架橋されたポリマーのエッチング速度とアパーチャを有する層のエッチング速度とが実質的に適合している前記基体が提供される。本発明は、半導体の製造に関して記載されているが、本発明は広範囲の適用物において使用されることができるものと認識される。本発明は、基体の包括的な平坦化に有用であることも認識される。次の実施例は、本発明のさらなる種々の態様を例示することを意図するものであり、如何なる態様におい

ても本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0041】実施例1

アパーチャ充填用配合物が、メタークレゾールーパラークレゾールー2、5-ジメトキシフェノールノボラックポリマー（30%固形分のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶液を21.118g、 M_n 800、 M_w 2500g/モル、Tg83℃）、パラートルエンスルホン酸モノハイドレート（PGMEA中の5.02%溶液、1.125g、固形分0.5重量%）、架橋剤として、テトラメトキシグリコールウリル（0.748g、固形分15%）、表面活性レベリング剤としてFC430（3M社より入手可能）（PGMEA中1%）0.337g、固形分0.05%）、ジメチルアジペート（（総固形分5%であるが、固形分の計算には含まれない）0.323g）およびPGMEA26.32g（26.321g）を混合することにより調製された。これにより、固形分15%で、50gのサンプルを調製した。配合物は、物質を溶解するのに十分な期間ロールされ、使用前に、0.2ミクロンのポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）フィルターを通してろ過された。

【0042】この溶液は、3000rpmで、ベーク後に、名目上3000Åのフィルム厚を生じさせるようにデザインされた。該溶液は手動で、約1μmの深さの種々のサイズのバイアを有するようにパターン付けされたウエハー上に適用された。次いで、ウエハーは3000rpmで回転され、続いて、まず90℃で60秒間、次いで、205℃で60秒間加熱された。250nmの同じサイズを有するが、領域中で異なる密度またはピッチで隔てられたバイアが走査型電子顕微鏡（SEM）で評価された。図5は、1:1のピッチを有する充填されたバイアのSEMである。図6は1:3のピッチを有する充填されたバイアのSEMである。図7は1:6のピッチを有する、（隔離された）充填されたバイアである。これらのデータは、該配合物が優れたギャップ充填特性を有し、評価される構造物について、幾分オーバーフィル（overfill）、すなわちオーバーコートして、バイアを完全に充填したことを示す。

【0043】実施例2

パラートルエンスルホン酸が、熱酸発生剤としての、0.479gのブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸（King Industries、Norwalk、Connecticutから入手可能なNacure 5225）のイソプロパノール中の25%固形分溶液で置き換えられ、さらに他の成分の重量が変更されたことを除き、実施例1の方法が繰り返された。用いられた配合物は以下の通りである：メタークレゾールーパラークレゾールー2、5-ジメトキシフェノールノボラックポリマー（PGMEA中の30%固形分溶液、3

3.581g)、ブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸(イソプロパノール中の25%固形分溶液、0.479g、固形分1%)、テトラメトキシグリコールウリル(1.800g、固形分15%)、レベリング剤として、FC430(PGMEA中の1%溶液、0.603g、固形分0.005%)、ジメチルアジペート(0.528g、固形分5%、固形分の算出には含まない)、および残部はPGMEAである。

【0044】実施例3

テトラメトキシグリコールウリル架橋剤が、テトラブトキシグリコールウリルで置換されたことを除き、実施例2の方法が繰り返された。よって、配合物は以下の通りであった：メタクレゾール-パラクレゾール-2、5-ジメトキシフェノールノボラックポリマー(PGMEA中の30%固形分溶液、301.268g、固形分75.95%)、ブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸(イソプロパノール中の25%固形分溶液、9.520g、固形分2%)、テトラブトキシグリコールウリル(26.180g、固形分22%)、FC430(PGMEA中の1%溶液、5.950g、固形分0.005%)、ジメチルアジペート(5.950g、固形分5%、固形分の算出には含まない)、および322.512gのPGMEAである。これにより、固形分17%で、700gのサンプルを調製した。サンプルは固形分10%未満に希釈され、1μmの深さのバイアを有するウエハー上にスピコートされた(3000rpm)。次いで、ウエハーは205℃で60秒間加熱された。より低い固形分含量のために、隔離されたバイアは実質的に充填されたが、密な構造の領域におけるバイア

は部分的に充填された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、オーバーコーティングで完全に充填されたバイアの断面図である。

【図2】 図2は、部分的に充填されたバイアの断面図である。

【図3】 図3は、デュアルダマシンプロセスにおいて形成されるトレンチの断面図である。

【図4】 図4は、金属化されたトレンチの断面図である。

【図5】 図5は、本発明の組成物で充填された1:1のピッチを有するバイアの走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】 図6は、本発明の組成物で充填された1:3のピッチを有するバイアの走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】 図7は、本発明の組成物で充填された1:6のピッチを有するバイアの走査型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

- 10 アパーチャを有する層
- 12 バイア
- 14 組成物
- 16 基体
- 20 アパーチャを有する物質
- 22 トレンチ
- 24 フェンス
- 26 アパーチャ充填物質
- 28 デュアルダマシン構造の銅

【図1】

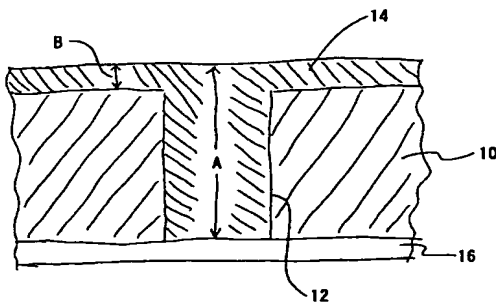


図 1

【図2】

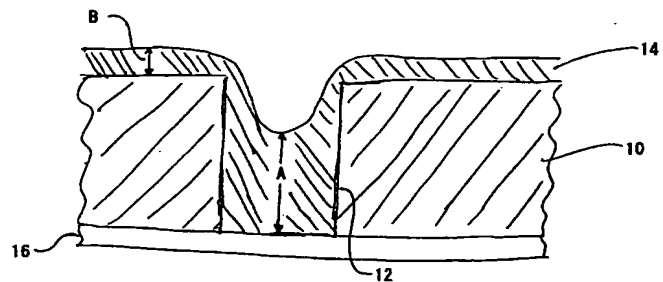


図 2

【図 3】

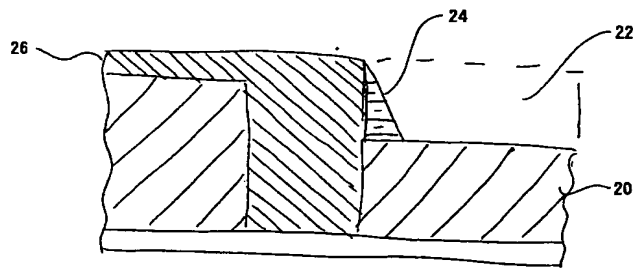


図 3

【図 4】

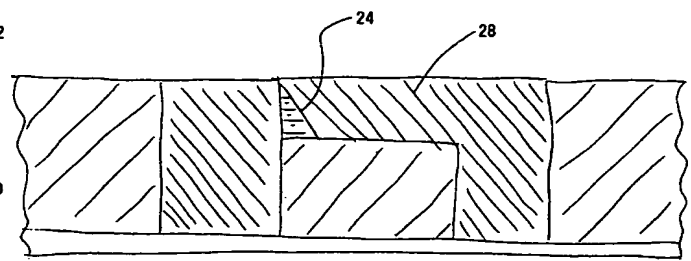


図 4

【図 5】

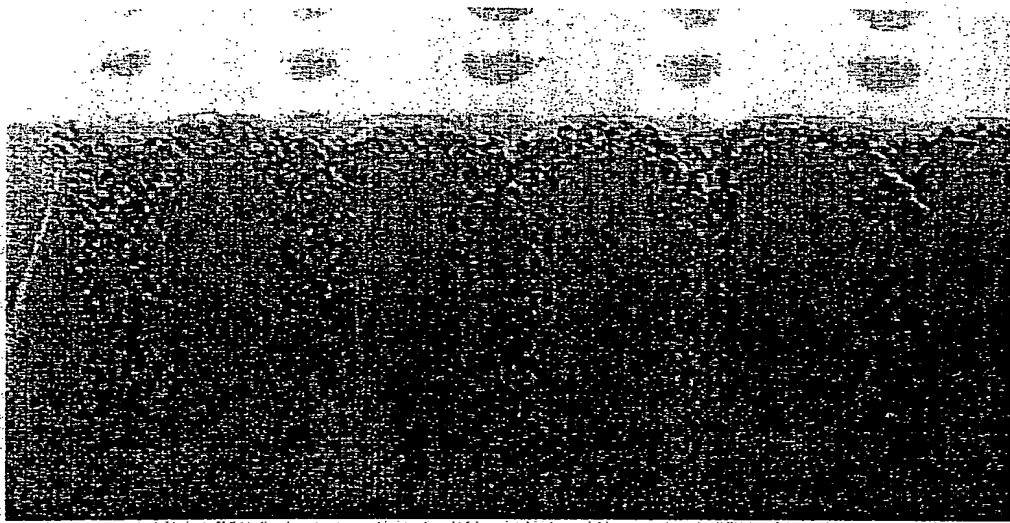


図 5

【図 6】

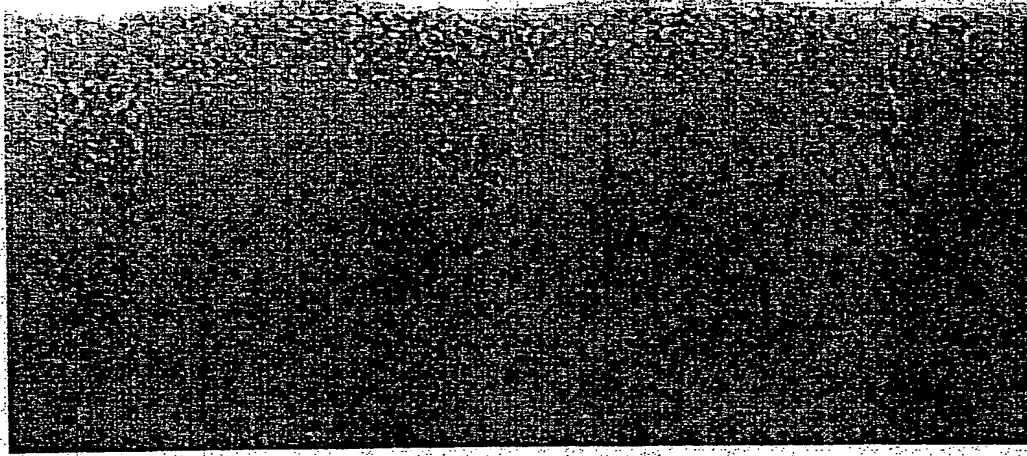


図 6

【図 7】

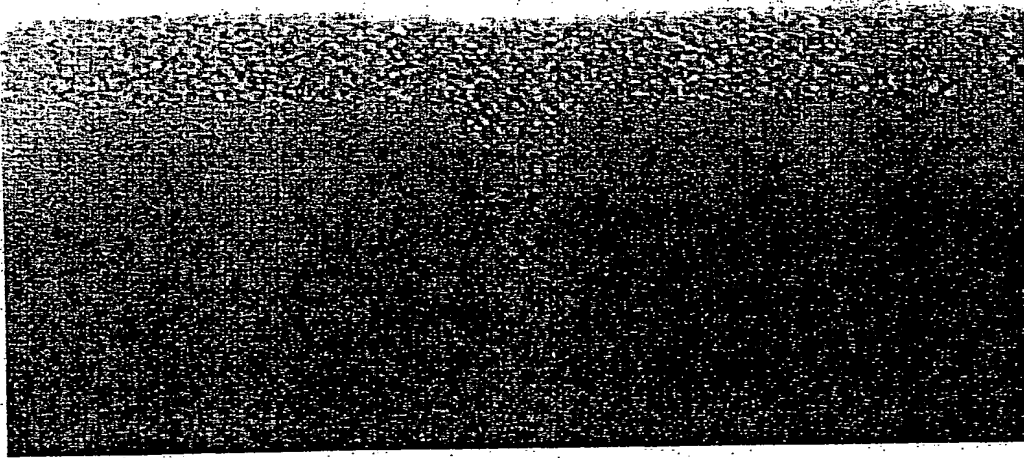


図 7

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト' (参考)
C 0 9 D 161/08		C 0 9 D 161/08	
201/00		201/00	
G 0 3 F 7/11	5 0 2	G 0 3 F 7/11	5 0 2

(71)出願人 596156668

455 Forest Street, Marlborough, MA 01752 U.S. A

(72)発明者 ピーター・トレフォナス, ザサード
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053,
メッドウェイ, サマーヒル・ロード・40(72)発明者 エドワード・ケイ・パベルチェク
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775,
ストー, オールド・ボルトン・ロード・
102

F ターム(参考) 2H025 AA09 AA13 AA18 AB15 AB16
DA34 DA40 EA01
4J002 AA051 CC011 CC031 CC051
EC019 ED019 EF048 EH009
EH047 EP018 ET008 EU018
EU028 EU048 EU078 EU118
EV216 EV256 FD147 FD150
GP03 HA03
4J038 DB071 FA012 FA042 FA082
FA092 FA102 FA122 FA142
FA162 GA03 GA06 GA08
GA09 GA12 JA59 JA61 KA03
KA10 MA14 NA19 PB09 PB11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047430

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl. C08L101/06
C08K 5/103
C08K 5/42
C08L 61/08
C09D 5/32
C09D161/08
C09D201/00
G03F 7/11

(21)Application number : 2001-125683

(71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 24.04.2001

(72)Inventor : RUTTER EDWARD W JR
TREFONAS PETER III
PAVELCHEK EDWARD K

(30)Priority

Priority number : 2000 556542 Priority date : 24.04.2000 Priority country : US

(54) COMPOSITION FOR FILLING APERTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for filling apertures which can provide a substantially and locally flat, aperture surface, and is more excellent in efficiency for filling a gap and etching resistance than a known composition.

SOLUTION: This composition comprises one or more crosslinkable polymers each having a weight-average molecular weight of about 8,000 or less and an Mw/Mn value of at least 1.5, one or more acid catalysts, one or more crosslinking agents, and one or more solvents, wherein the crosslinkable polymers contain each a monomer having at least one hydroxyl group as a polymerization unit, the hydroxyl group being of at least about 3 wt.% relatively to the crosslinkable polymers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*.NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Said constituent further whose polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge it is the constituent which contains one or more solvents in 1 or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed], and 1 or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and a list, and is about 3 % of the weight at least including the monomer in which the polymer in which this bridge formation is possible has at least one hydroxyl as a polymerization unit.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 with which one or more solvents have the boiling point 170 degrees C or more.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 whose Mw/Mn value is at least 2.0.

[Claim 4] The constituent according to claim 1 whose Mw/Mn value is at least 2.5.

[Claim 5] The constituent according to claim 1 which are about 5 of a polymer over which hydroxyl can construct a bridge - 25 % of the weight of abbreviation.

[Claim 6] The constituent according to claim 1 with which the polymer which can construct a bridge has about 5000 or less weight average molecular weight.

[Claim 7] The constituent according to claim 1 with which the polymer which can construct a bridge contains one or more aromatic compounds as a polymerization unit.

[Claim 8] The constituent of all polymerization units according to claim 7 which contains about 20% of the weight of an aromatic compound at least.

[Claim 9] The constituent according to claim 1 which contains one or more plasticizers further.

[Claim 10] The constituent according to claim 9 whose plasticizer is 2 base ester.

[Claim 11] The constituent according to claim 9 with which one or more plasticizers exist in the amount of 0.5 - 100% of abbreviation of solid content.

[Claim 12] The constituent according to claim 1 whose cross linking agent the polymer which can construct a bridge is an aromatic aldehyde condensation product, it is dodecylbenzenesulfonic acid with which the acid catalyst was blocked, and is tetra-butoxy glycoluril and whose solvent is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate further.

[Claim 13] How to protect the bottom product of aperture in the manufacture including the process which heats this base of an electron device at sufficient temperature to arrange a constituent according to claim 1 on the front face of the base which has aperture, and harden this constituent selectively at least to; pan.

[Claim 14] The base which is what has the constituent with which aperture contains the constituent of claim 1 and which has said aperture.

[Claim 15] One or more [of the polymer in which aperture has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 and for which a bridge can be constructed] It has a constituent containing one or more [which contains one or more cross linking agents in a list as a polymerization unit / over which the bridge was constructed / of a polymer]. The base which has said aperture whose polymer over which this hydroxyl can further construct a bridge is about 3 % of the weight at least including the monomer in which the polymer in which this bridge formation is possible has at least one hydroxyl as a polymerization unit.

[Claim 16] One or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed] It is the constituent which contains one or more solvents in one or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and a list. The polymer in which this bridge formation is possible as a polymerization unit Said constituent of further the polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge which is about 3 % of the weight at least

including the monomer which has at least one hydroxyl The method including the process which hardens this constituent selectively at least by heating this base at sufficient temperature arranging on the front face of a base and hardening this constituent selectively at least to; pan of offering the front face by which flattening was carried out substantially.

[Claim 17] The approach according to claim 16 of including further heating a base at temperature sufficient before hardening a constituent selectively at least carrying out a reflow of this constituent.

[Claim 18] The approach according to claim 16 a solvent has the boiling point 170 degrees C or more.

[Claim 19] The approach according to claim 16 a Mw/Mn value is at least 2.0.

[Claim 20] The approach according to claim 16 a Mw/Mn value is at least 2.5.

[Claim 21] The approach according to claim 16 hydroxyls are about 5 of the polymer which can construct a bridge - 25 % of the weight of abbreviation.

[Claim 22] The approach according to claim 16 the polymer which can construct a bridge has about 5000 or less weight average molecular weight.

[Claim 23] The approach according to claim 16 the polymer which can construct a bridge contains one or more aromatic compounds as a monomeric unit.

[Claim 24] The approach of all monomeric units according to claim 23 which contains about 20% of the weight of an aromatic compound at least.

[Claim 25] a) the 1st two or more aperture -- a base -- providing --;b -- the polymer which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 and for which a bridge can be constructed one or more It is a constituent for aperture restoration containing one or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and one or more solvents. The polymer in which this bridge formation is possible is said constituent for aperture restoration further whose polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge is about 3 % of the weight at least including the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit. this, although it is selectively filled up with the 1st two or more aperture at least and a;c this constituent is hardened selectively at least sufficient temperature -- this base -- heating -- ;d -- the structure which connects the 1st two or more aperture with which it filled up selectively at least -- plasma etching -- carrying out --; -- further -- e -- the constituent hardened selectively at least this -- the method including the process removed from the 1st two or more aperture of manufacturing an electron device.

[Claim 26] The approach according to claim 25 of including further the process which arranges antireflection coating on the front face of the constituent for aperture restoration.

[Claim 27] The approach according to claim 25 by which the etch rate of the constituent for aperture restoration and a base conforms substantially.

[Claim 28] One or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 on the front face of the base which has aperture in a layer / of the polymer for which a bridge can be constructed] It is the constituent for aperture restoration which contains one or more solvents in one or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and a list. The polymer in which this bridge formation is possible contains the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit. The polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge is about 3 % of the weight at least. At least one of the polymer in which this bridge formation is possible, and these the cross linking agents contains an aromatic series monomer as a polymerization unit. At least one of the polymer in which this bridge formation is still more possible, and these the cross linking agents contains an aliphatic series monomer as a polymerization unit. Although said constituent for aperture restoration is arranged and this constituent is selectively hardened at least to; pan How to protect the bottom product of aperture in the manufacture of an electron device to which the plasma-etching rate of; this constituent for aperture restoration and the plasma-etching rate of the layer which has aperture conform substantially including the process which heats this base at sufficient temperature.

[Claim 29] The base which has in a layer said one or more aperture to which it has the constituent for aperture restoration with which one or more aperture contains the polymer over which the bridge was constructed, and the plasma-etching rate of the polymer over which the bridge was this constructed, and the plasma-etching rate of the layer which has aperture conform substantially.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the field of manufacture of an electron device generally. About flattening of the base used for manufacture of an electron device, especially this invention is divided and relates to restoration of aperture (apertures). In manufacture of electron devices including a printed wired board or a semi-conductor, the layer of the matter of many including a photoresist or antireflection coating is applied to a base. In a specific case, the layer applied is wanted to follow in footsteps of a base, but in other cases, it is desired for the layer applied to be flat. Difficulty may arise in patterning of the upper layer in the integrated-circuit structure which has topography (topography) with a substantial lower layer especially. One of the difficulty in such patterning is perpendicular IKUSUKASHON (excursion) which can have substantial effect. For example, fluctuation of a perpendicular direction (1 or 2 microns) is possible. Since perpendicular IKUSUKASHON can take the available depth of focus, fluctuation of such a perpendicular direction makes it difficult to double the focus of an optical pattern. In order to raise the possible depth of focus potentially, it is advantageous to arrange all photoresist layers in the same height, or to carry out flattening in such a situation.

[0002] One of the approaches of arranging a photoresist in the height same on a base is indicated by U.S. Pat. No. 4557797 (Fuller et al.), the multilayer-structure object which has the comparatively thick lower layer of Pori (methylmetaacrylate) (PMMA) is used for this approach, and it offers a flat front face, the thin middle class who is antireflection coating, and the thin upper layer which is the photoresist matter. However, this system forms as a result the thick polymer layer which must be removed. Typically, such a layer is removed by various approaches including chemical machinery polish (CMP), etching, and wet chemical **. For the time amount of the addition by such clearance process, and cost, in order that a polymer layer may help subsequent clearance, a thing thin as much as possible is desired. Specific antireflection coating is itself, and it can carry out flattening of the front face of a base so that it may enough enable the effective activity of a photoresist. For example, Adams et al., Planarizing AR for DUV Lithography, Microlithography 1999:Advances in Resist Technology and Processing XVI, Proceedings of SPIE vol.3678, part2 and pp 849-856, 1999 reference. However, it is not indicated that such antireflection coating is thoroughly filled up with aperture including Bahia and a trench, and it has low gap-filling ability from whenever [comparatively low etching-proof nature and middle]. The bottom product of Bahia is important for etching-proof nature in the dual DAMASHIN (dual damascene) process which needs to be protected between etching of a trench. Current antireflection coating does not have sufficient resistance from which the bottom product of Bahia is protected, while not having sufficient gap-filling ability to be thoroughly filled up with the bottom product of the small structure, especially the structure of sub-quarter micron size and etching a trench to such an etching process.

[0003] U.S. Pat. No. 5976703 (Nakata et al.) indicates the flattening layer for a printed wired board base. A copolymer with the ORGANO siloxane (organosiloxane) of the poly sill phenylene siloxane (polysilphenylenesiloxane) or the poly sill phenylene siloxane is used for such a flattening layer. These polymers can carry out flattening of the structure which has the geometry of the range of 10 - 100 micrometers of numbers. Such a polymer is not indicated about the activity in semi-conductor manufacture, but further, in the engine performance, it is limited so that a subsequent processing process [as / in a dual DAMASHIN manufacture process] may be borne. Therefore, the need of offering the quality of aperture packing which has sufficient etching-proof nature to protect the bottom product of the structure (features) continues and exists between the front face by which flattening was carried out, and a next processing process.

[0004] This invention provided the surprising thing with surface substantial local flattening which used

more nearly little over coating, and having the gap-filling ability and the outstanding etching-proof nature superior to a well-known constituent was found out. Moreover, it was found out by the surprising thing that this invention offers protection of the structure between next processing processes and the bottom product of especially small aperture. Therefore, this invention is useful especially in manufacture of the semi-conductor which used the dual DAMASHIN process. One or more [of the polymer (cross-linkable) in which this invention has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 in the 1st mode and for which a bridge can be constructed] One or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and one or more solvents are included. The polymer in which this bridge formation is possible as a polymerization unit The constituent of further the polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge which is about 3 % of the weight at least is offered including the monomer which has at least one hydroxyl.

[0005] In the 2nd mode, this invention offers the base which is what has the constituent with which aperture contains said constituent and which has said aperture. the 3rd voice -- the front-face top of the base with which it sets like and this invention has aperture -- said constituent -- arranging --; -- the approach of protecting the bottom product including the process which heats a base at sufficient temperature to stiffen this constituent selectively further at least of aperture in manufacture of an electron device is offered. In the 4th mode, this invention is a base which has aperture. This aperture as a polymerization unit One or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed] It has a constituent containing one or more [which contains one or more cross linking agents in a list / over which the bridge was constructed / of a polymer]. The polymer in which this bridge formation is possible offers the base whose polymer over which this hydroxyl can further construct a bridge is about 3 % of the weight at least and which has said aperture including the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit.

[0006] One or more [of the polymer to which this invention has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 on the front face of a base in the 5th mode and for which a bridge can be constructed] It is the constituent which contains one or more solvents in one or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and a list. The polymer in which this bridge formation is possible contains the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit. At sufficient temperature to arrange said constituent whose polymer over which this hydroxyl can construct a bridge is about 3 % of the weight at least, and harden this constituent selectively at least to; pan By heating this base, the method including the process which hardens this constituent selectively at least of offering the front face by which flattening was carried out substantially is offered. The 1st two or more aperture is selectively filled up with the constituent for aperture restoration at least. the 6th voice -- like -- setting -- this invention -- the 1st aperture beyond :a2 -- a base -- providing --;b -- this -- One or more [in which this constituent for aperture restoration has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed] The polymer in which this bridge formation is possible contains the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit including one or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and one or more solvents. Although further the polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge is about 3 % of the weight at least and a;c this constituent is hardened selectively at least sufficient temperature -- this base -- heating --;d -- the structure which connects two or more [of the 1st aperture with which it filled up selectively at least] -- plasma etching -- carrying out --; -- further -- e -- the constituent hardened selectively at least this -- the method including the process removed from the 1st two or more aperture of manufacturing an electron device is offered.

[0007] In the 7th mode, this invention on the front face of the base which has aperture in a layer One or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed] It is a constituent for aperture restoration containing one or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and one or more solvents. The polymer in which this bridge formation is possible contains the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit. The polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge is about 3 % of the weight at least. At least one of the polymer in which this bridge formation is possible, and these the cross linking agents contains an aromatic series monomer as a polymerization unit. At least one of the polymer in which this bridge formation is still more possible, and these the cross linking agents contains an aliphatic series monomer as a polymerization unit. The plasma-etching rate of; this constituent for aperture restoration and the plasma-etching rate of an aperture content layer conform substantially including the process which heats this base at sufficient temperature to arrange said constituent for aperture restoration

and harden this constituent selectively at least to; pan. The approach of protecting the bottom product of aperture in manufacture of an electron device is offered. the 8th voice -- the base with which it sets like and this invention has aperture one or more in a layer -- it is -- this -- said base with which it has a constituent for aperture restoration containing the polymer by which the bridge was constructed over one or more aperture, and the plasma-etching rate of the polymer over which the bridge was this constructed, and the plasma-etching rate of the layer which has aperture conform substantially is offered.

[0008] :degree-C= Celsius degree;g= gram;cm= cm;nm= nano meter;*= angstrom to which the following abbreviation has the semantics of a degree as what is used through this description unless it is shown especially in others; it is a rotational frequency around for [%wt= percentage-by-weight;L= liter;mL= milliliter; and rpm=] 1 minute. The vocabulary "a polymer" means a dimer, a trimer, a tetramer, oligomer, a homopolymer, a copolymer, etc. Both acrylate and methacrylate are further included [vocabulary / "an acrylic (meta)"] with the vocabulary "acrylate (meta)" including both an acrylic and a meta-acrylic. Similarly, the vocabulary "acrylamide (meta)" means both acrylamide and meta-acrylamide. "Alkyl" contains a straight chain, branched chain, and a ring type alkyl group. A "cross linker" and a "cross linking agent" are used exchangeable in this description. The vocabulary "a monomer" means the ethylene nature or the acetylene nature unsaturated compound by which a polymerization can be carried out. "Aperture" means Bahia, trenches, and such combination. The "structure" means various geometry and aperture is included. Unless it is shown especially in others, all amounts are percentage by weight and all ratios are weight ratios. Combination is possible for all numerical range including a boundary value.

[0009] This invention relates to offering the base which has a flat front face locally substantially. This invention relates also to offering the base which has the aperture protected from a next etching process. For the base which has the structure, this invention offers the aperture with which offered the flat front face substantially and it filled up still more nearly substantially on all the structures. This invention is suitable for especially being filled up with aperture including Bahia in the dual DAMASHIN process in manufacture of a semi-conductor. The constituent of this invention useful as the constituent for flattening and the constituent for aperture restoration, especially a constituent for the Bahia restoration 1 or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed], and 1 or more acid catalysts, one or more cross linking agents, and one or more solvents are included. The polymer in which this bridge formation is possible as a polymerization unit Even if there are few polymers over which this hydroxyl can construct a bridge further including MONOMA ** which has at least one hydroxyl, it is about 3 % of the weight. As for the polymer which can construct a bridge, it is desirable to have about 5000 or less weight average molecular weight, and it is about 3000 or less more preferably. Moreover, it is desirable to have about 300 weight average molecular weight at least, it is about 400 at least preferably, and the polymer which can construct a bridge is about 500 at least more preferably. Therefore, especially the range of useful weight average molecular weight is about 300 - abbreviation 5000.

[0010] The polymer which can construct a bridge for this invention is low molecular weight, and has large molecular weight distribution. the molecular weight distribution of this invention are characterized with the ratio (Mw/Mn) to degree of dispersion of a polymer, i.e., the number average molecular weight of weight average molecular weight, -- having -- the polymer of this invention -- typical -- the Mw/Mn value of at least 1.5, i.e., degree of dispersion, -- having -- desirable -- at least 1.8 -- more -- desirable -- at least 2.0 -- further -- more -- desirable -- at least 2.5 -- further -- more -- desirable -- at least 3.0 -- it is at least 3.5 most preferably. typical degree of dispersion of the polymer in which such bridge formation is possible -- the range of 1.5-4 -- it is -- desirable -- 1.8-4 -- it is 2-4 more preferably. The polymer of this invention contains the monomer which has one or more hydroxyls as a polymerization unit. Such a monomer can be aliphatic series or aromatic series, and can contain other functional groups. The monomer which has such hydroxyl is understood to be what can have 1, 2, 3, 4, or the hydroxyl beyond it. The polymer which can construct a bridge is desirable about 3% of the weight at least, and hydroxyl is more preferably contained at about 8 % of the weight at least about 5% of the weight. Especially the polymer in which useful bridge formation is possible has the hydroxyl of about 3 - 25 % of the weight of abbreviation.

[0011] Although the polymer of the arbitration which contains an aromatic aldehyde condensation product and the monomer which has one or more hydroxyls as a polymerization unit as a polymer in which suitable bridge formation is possible is mentioned, it is not limited to this. Although phenol novolak resin is mentioned as a useful aromatic series-aldehyde condensation product in this invention, it is not limited to this. Such novolak resin is typically prepared by condensation with the aldehyde of a phenol, this novolak resin is still better known, and it is Kirk. Othmer Encyclopedia of It is indicated by many periodicals

containing Chemical Technology, 15 volumes, 176-208 pages, and 1968, and the publication which teaches such resin in this periodical is referred to as some of these descriptions. Although a phenol is a phenol generally because of itself formation of such phenol resin used, and not limited especially for example, other hydroxy permutation aromatic compounds like bisphenols including p-phenylphenol and 4, and 4'-isopropylidene diphenol are suitable for alkylation phenol; lists including a resorcinol; gallic-acid; naphthol, cresol, a xylenol, and p-tert-butylphenol similarly. Cresol is mentioned as a desirable phenol and such mixture is more preferably mentioned to m-cresol, m- and the mixture of p-cresol, 2, 5-xylenol, and a list. The mixture of a hydroxy permutation aromatic compound can be advantageously used in this invention. [0012] Although the aldehyde used is formaldehyde typically, and not limited to other aldehydes, for example, these, an acetaldehyde, furfuraldehyde (furfuraldehyde), and aromatic aldehyde can be used. Desirable aromatic aldehyde has hydroxyl in an alt. location to a carbonyl group. The most desirable aromatic aldehyde is salicylaldehyde, benzaldehydes, and such mixture. As other suitable aromatic aldehyde for the object of this invention, 2-chlorobenzaldehyde, a 3-hydroxy benzaldehyde, a 4-hydroxy benzaldehyde, 2-methoxy benzaldehyde, 3-nitro benzaldehyde, etc. are mentioned. The mixture of an aldehyde can be advantageously used in this invention. When aromatic aldehyde is mixed with formaldehyde precursors including formaldehyde or a paraformaldehyde, aromatic aldehyde exists exceeding the number of mols of formaldehyde, and is a thing of aldehyde mixture which exists at about 90 % of the weight at least more preferably.

[0013] Typically, phenol novolak resin is formed by condensing a phenol, i.e., a hydroxy-permutation aromatic compound, under an aldehyde and existence of an acid. Although mol concentration of an aldehyde can be slightly lessened rather than the mol concentration of a phenol, it can also exist in the equivalent or the slightly superfluous amount of a phenol, without making the resin over which the bridge was constructed form. At this point, the ratio to the aldehyde of a phenol can change from about 1.1 to 1.0 to 1.0 to 1.1. Refer to U.S. Pat. No. 5939511 (Zampini et al.). Generally, in this invention, degree of dispersion of such an aromatic series-aldehyde condensation product useful as a polymer which can construct a bridge is about 2.5 at least, is about 3.0 at least preferably, and is about 3.5 at least more preferably.

[0014] The ethylene nature which has the hydroxyl of arbitration, or an acetylene nature unsaturated compound is useful as a monomer which has the hydroxyl in this invention. The monomer which has such hydroxyl can be aliphatic series or aromatic series. As a monomer which has suitable hydroxyl A phenol, cresol, resorcinol, pyrogallol, a methylol phenol, Methylol cresol, methylol resorcinol, methylol pyrogallol, A hydroxyethyl phenol, a hydroxypropyl phenol, hydroxyethyl cresol, A vinyl phenol, vinyl cresol, a vinyl methoxy phenol, Hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, To 3-hydroxypropyl (meta) acrylate and hydroxy cyclo, KISHIRU (meta) acrylate, Hydroxyphenyl (meta) acrylate, G ethylene glycol (meta) acrylate, Bis(hydroxyethyl) itaconate, bis(hydroxyethyl) citraconate, Although bis (hydroxyethyl) fumarate, hydroxyethyl itaconate, an allyl compound phenol, an allyl compound methoxy phenol, allyl alcohol, vinyl alcohol, etc. are mentioned, it is not limited to these. Although an acrylic acid (meta), acrylamide (meta), alkyl (meta) acrylate, alkenyl (meta) acrylate, aromatic series (meta) acrylate, a vinyl aromatic series monomer, nitrogen content compounds and these thio-analogs, a permutation ethylene monomer, etc. are mentioned to combination with the monomer which has the hydroxyl of this invention as a useful suitable monomer, it is not limited to these.

[0015] Typically, in this invention, useful alkyl (meta) acrylate is alkyl (C1-C24) (meta) acrylate. As suitable alkyl (meta) acrylate, although "low cut (low cut)" alkyl (meta) acrylate, "mid cut (mid cut)" alkyl (meta) acrylate, and "high cut (high cut)" alkyl (meta) acrylate are mentioned, it is not limited to these. Typically, as for "low cut" alkyl (meta) acrylate, an alkyl group has 1-6 carbon atoms. As suitable low cut alkyl (meta) acrylate, although it passes, and KISHIRU methacrylate is mentioned to KISHIRU methacrylate and cyclo and KISHIRU acrylate and such mixture are mentioned to cyclo, they are not a methylmethacrylate (MMA), methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl methacrylate, butyl methacrylate (BMA), butyl acrylate (BA), isobutyl methacrylate (IBMA), and the thing limited to these.

[0016] Typically, as for "mid cut" alkyl (meta) acrylate, an alkyl group has 7-15 carbon atoms. As suitable mid cut alkyl (meta) acrylate To 2-ethyl to KISHIRU acrylate (EHA) and 2-ethyl KISHIRU methacrylate, Octyl methacrylate, decyl methacrylate, isodecyl methacrylate (it IDMA(s)) The undecyl methacrylate which uses branching (C10) alkyl isomer mixture as the base, Dodecyl methacrylate (known also as lauryl methacrylate), Although methacrylate, tetradecyl methacrylate (known also as milli still methacrylate), pentadecyl methacrylate, and such mixture are mentioned, it is not limited to these. As useful mixture, mixture [of the dodecyl of dodecyl-pentadecyl methacrylate (DPMA), a straight chain, and branched chain, tridecyl, tetradecyl and pentadecyl methacrylate]; and lauryl-millimeter still methacrylate (LMA) are

mentioned especially.

[0017] Typically, as for "high cut" alkyl (meta) acrylate, an alkyl group has 16-24 carbon atoms. As suitable high cut alkyl (meta) acrylate, although hexadecyl methacrylate, heptadecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, nona decyl methacrylate, KOSHIRU methacrylate, EIKO sill methacrylate, and such mixture are mentioned, it is not limited to these. Cetyl-EIKO sill methacrylate which is the mixture of hexadecyl, octadecyl, KOSHIRU, and EIKO sill methacrylate as especially useful mixture of high cut alkyl (meta) acrylate (CEMA); although the cetyl-stearyl metaacrylate (SMA) which is the mixture of hexadecyl and octadecyl methacrylate is mentioned to a list, it is not limited to these.

[0018] an above-mentioned MIDDO-cut -- and -- yes, - cut alkyl (meta) acrylate monomer is generally prepared by the standard esterification approach which used the long-chain fatty alcohol of reagent grade -- having -- these -- the alkyl group of available alcohol is 10-15 pieces or the mixture of various chain length's alcohol which it has 16-20 pieces about a carbon atom commercially. As an example of these alcohol, it is Vista. Chemical Various Ziegler catalyst-ized (Ziegler catalyzed) ALFOL alcohol from company, ALFOL1618 and ALFOL1620, Shell Chemical TA-1618 of Proctor&Gamble's and the alcohol of the natural product origin like CO-1270 are mentioned to various Ziegler catalyst-ized NEODOL alcohol from Company, i.e., NEODOL25L, and a list. [i.e.,] Therefore, for the object of this invention, alkyl (meta) acrylate is meant with the thing also containing the mixture of the alkyl (meta) acrylate which each named alkyl (meta) acrylate product is not only included, but mainly contains the named specific alkyl (meta) acrylate.

[0019] In this invention, a useful alkyl (meta) acrylate monomer can be an independent monomer, or can be mixture with which the number of the carbon atoms of an alkyl part differs. Moreover, in this invention, useful acrylamide (meta) and a useful alkyl (meta) acrylate monomer can be permuted by arbitration. As the permutation (meta) acrylamide and the alkyl (meta) acrylate monomer of suitable arbitration, although hydroxy (C2-C6) alkyl (meta) acrylate, dialkylamino (C2-C6)-alkyl (meta) acrylate, and dialkylamino (C2-C6) alkyl (meta) acrylamide are mentioned, it is not limited to these. Especially a useful permutation alkyl (meta) acrylate monomer has one or more hydroxyls in an alkyl group, and hydroxyl is at least in beta- in an alkyl group especially (about 2-). The hydroxyalkyl (meta) acrylate monomer whose permutation alkyl group is the alkyl (C2-C6) of branched chain or a straight chain is desirable. As a suitable hydroxyalkyl (meta) acrylate monomer, although 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 2-hydroxypropyl methacrylate, 1-methyl-2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxy-propylacrylate, 1-methyl-2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, and such mixture are mentioned, it is not limited to these. Suitable hydroxyalkyl (meta) acrylate monomers are HEMA, 1-methyl-2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, and such mixture. Generally the mixture of the two latter monomers is called "hydroxypropyl methacrylate" or "HPMA."

[0020] In this invention, as for other useful permutation (meta) acrylate and (meta) acrylamide monomers, an alkyl group has a dialkylamino radical or a dialkylamino alkyl group. As an example of such permutation (meta) acrylate and (meta) acrylamide Dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylamino ethyl acrylate, N and N-dimethylaminoethyl meta-acrylamide, N, and N-dimethyl-aminopropyl meta-acrylamide, N and N-dimethylamino butyl meta-acrylamide, N, and N-G ethylamino ethyl meta-acrylamide, N and N-diethylamino propyl meta-acrylamide, N, and N-diethylamino butyl meta-acrylamide, N-(1 and 1-dimethyl-3-oxo-butyl) acrylamide, N-(1 and 3-diphenyl-1-ethyl-3-oxo-butyl) acrylamide, N-(1-methyl-1-phenyl-3-oxo-butyl) meta-acrylamide, And 2-hydroxyethyl acrylamide, N-meta-acrylamide of aminoethyl ethylene urea, Although such mixture is mentioned to N-METAAKURIRU oxy-ethyl morpholine, N-maleimide of dimethylamino propylamine, and a list, it is not limited to these.

[0021] In this invention as other useful permutation (meta) acrylate monomers gamma-pro PIRUTORI (C1-C6) alkoxy silyl (meth)acrylate, gamma-pro PIRUTORI (C1-C6) alkyl silyl (meth)acrylate, gamma-pro PIRUJI (C1-C6) alkoxy (C1-C6) alkyl silyl (meth)acrylate, gamma-pro PIRUJI (C1-C6) alkyl (C1-C6) alkoxy silyl (meth)acrylate, BINIRUTORI (C1-C6) alkoxy silyl (meth)acrylate, BINIRUJI (C1-C6) alkoxy (C1-C6) alkyl silyl (meth)acrylate, Silicon content monomers including vinyl (C1-C6) ARUKOKISHIJI (C1-C6) alkyl silyl (meth)acrylate, BINIRUTORI (C1-C6) alkyl silyl (meth)acrylate, and such mixture are mentioned. As a vinyl aromatic series monomer useful as a partial saturation monomer in this invention, although styrene (STY), alpha methyl styrene, vinyltoluene, p-methyl styrene, ethyl vinylbenzene, vinyl naphthalene, vinyl xylenes, and such mixture are mentioned, it is not limited to these. Halogenated derivative; which the substitution product corresponding to the above-mentioned monomer is also contained as a vinyl aromatic series monomer, for example, contains one or more [of a halogen radical like a fluorine, chlorine, or a bromine] and nitroglycerine, cyano ** (C1-C10) alkoxy ** halo (C1-C10) alkyl, KARUBO

(C1-C10) alkoxy ** carboxy, amino, an alkylamino (C1-C10) derivative, etc. are mentioned.

[0022] As a nitrogen content compound useful as a partial saturation monomer in this invention, and its thio-analog Vinylpyridines including 2-vinylpyridine or 4-vinylpyridine; A 2-methyl-5-vinyl-pyridine, 2-ethyl-5-vinylpyridine, 3-methyl-5-vinylpyridine, 2, a 3-dimethyl-5-vinyl-pyridine, And 2-methyl-3-ethyl-5-vinylpyridine The low-grade alkyl made into the start (C1-C8) permutation N-vinylpyridine; -- methyl-permutation quinoline and isoquinoline; -- N-vinyl caprolactam; -- N-vinyl butyrolactam; -- N-vinyl-pyrrolidone; -- vinyl imidazole; -- N-vinylcarbazole; -- N-vinyl-succinimide; -- Acrylonitrile; o-, m-, (Meta) or p-amino styrene; -- maleimide; -- N-vinyl-oxazolidone; -- N and an N-dimethylaminoethyl-vinyl ether; ethyl-2-cyanoacrylate; vinylacetonitrile; N-vinyl phthalimide; N-vinyl-thio-pyrrolidone -- A 3-methyl-1-vinyl-pyrrolidone, a 4-methyl-1-vinyl-pyrrolidone, A 5-methyl-1-vinyl-pyrrolidone, a 3-ethyl-1-vinyl-pyrrolidone, A 3-butyl-1-vinyl-pyrrolidone, 3, and 3-dimethyl-1-vinyl-pyrrolidone, A 4, 5-dimethyl-1-vinyl-pyrrolidone, 5, and 5-dimethyl-1-vinyl-pyrrolidone, 3, 3, a 5-trimethyl-1-vinyl-pyrrolidone, a 4-ethyl-1-vinyl-pyrrolidone, N-vinyl-pyrrolidone; vinyl pyrroles including a 5-methyl-5-ethyl-1-vinyl-pyrrolidone and 3 and 4, and 5-trimethyl-1-vinyl-pyrrolidone; although vinyl aniline; and a vinyl piperidine are mentioned, it is not limited to these. as a permutation ethylene monomer useful as a partial saturation monomer in this invention -- an allyl compound monomer, vinyl acetate, a vinyl formamide, vinyl chloride, and a vinyl full ora -- although the id, a vinyl star's picture, vinylidene chloride, vinylidene fluoride, and a vinylidene star's picture are mentioned, it is not limited to these.

[0023] As a polymerization unit, it is desirable to include one or more [of an aromatic compound] about 3% of the weight at least, it is about 5 % of the weight at least preferably, and the polymer which can construct a bridge for this invention is about 10 % of the weight at least more preferably. Especially the polymer in which useful bridge formation is possible contains them in about 20% of the weight of an amount, even if there are few total amounts of a polymerization unit. It is more desirable that the polymer which can construct a bridge contains one or more [of an aromatic aldehyde condensation product]. Especially the polymer in which useful bridge formation is possible is a polymer which the Mw/Mn value of this aromatic aldehyde condensation product is at least 2.5 or more [of other polymers including 1 or more (meta) and the acrylate polymer of an aromatic aldehyde condensation product] including one, and is at least 3.0 preferably. It is still more desirable that the polymer which can construct a bridge for this invention does not have a sill phenylene group substantially, and it is more desirable not to have a sill phenylene group at all. Typically, the polymer which can construct a bridge exists in the constituent of this invention in the amount of about 60 - 85% of abbreviation of solid content, and are about 70 of solid content - 85% of abbreviation preferably.

[0024] In this invention, the catalyst of the useful cross linking agent is carried out from an acid, and it is the thing of the polymer which can construct a bridge, and the arbitration which constructs a bridge. As a suitable cross linking agent, G, tree, and tetrapod - or the polyfunctional ethylene nature partial saturation monomer beyond it is mentioned. In this invention as an example of a useful cross linking agent Trivinylbenzene, divinyl toluene, Divinyl pyridine, divinyl naphthalene, and divinyl xylene; and ethylene glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the diethylene-glycol divinyl ether, A TORIBI nil cyclohexane, allyl compound methacrylate (ALMA), Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA), Propylene glycol JIMETA acrylate, propylene glycol diacrylate, Trimethylolpropane tri-methacrylate (TMPTMA), a divinylbenzene (DVB), Glycidyl methacrylate, 2,2-dimethyl propane 1, 3 diacrylate, 1, 3-butylene-glycol diacrylate, 1,3-butylene glycol dimethacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Diethylene glycol dimethacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1, 6-hexanediol dimethacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Polyethylene-glycol 200 diacrylate, tetra-ethylene glycol dimethacrylate, Poly ethylene glycol dimethacrylate, ethoxyl-ized bisphenol A diacrylate, Ethoxyl-ized bisphenol A JIMETA acrylate, polyethylene-glycol 600 JIMETA acrylate, Pori (butanediol) diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Trimethylolpropane triethoxyacrylate, glyceryl propoxy thoria KURIRETO, Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol tetramethacrylate, Dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylate, a divinyl silane, A TORIBI nil silane, a dimethyl divinyl silane, divinyl methylsilane, A methyl TORIBI nil silane, a diphenyl divinyl silane, divinyl phenylsilane, TORIBI nil phenylsilane, a divinyl methylphenyl silane, a tetravinyl silane, Dimethyl vinyl disiloxane, Pori (methylvinyl siloxane), Pori (vinyl hydronalium siloxane), Although such mixture is mentioned to Pori (phenyl vinyl siloxane), tetrapod (C1-C8) alkoxy glycoluryl (for example, tetramethoxy glycoluryl and tetra-butoxy glycoluryl), and a list, it is not limited to these. Typically, the cross linking agent of this invention is used in the amount of about 5 - 25% of abbreviation of solid content, and are about 10 of solid content - 22% of abbreviation preferably.

[0025] In this invention, a free acid and an acid generator are mentioned as a useful acid catalyst. It is the constituent and compatibility of this invention and the free acid of arbitration which carries out the catalyst of the bridge formation of a cross linking agent to a polymer further fits the activity in this invention. As an example of a free acid, although sulfonic acids including methansulfonic acid, ethane sulfonic acid, a propyl sulfonic acid, a phenyl sulfonic acid, toluenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, and trifluoro methylsulfonic acid are mentioned, it is not limited to these. As an acid generator, a heat acid generator (TAG), photo-oxide generating agents (PAG), and such mixture are mentioned. The heat acid generator of arbitration and the photo-oxide generating agent of arbitration are useful in this invention. A heat acid generator is the compound of arbitration which separates an acid at the time of heat treatment. As a suitable heat acid generator, although 2, 4, 4, 6-tetrabromo cyclohexadiene-on, benzoin tosylate, 2-nitrobenzyl tosylate, the alkyl ester of other organic sulfonic acids, and the amine salt of a sulfonic acid are mentioned, it is not limited to these. Generally the compound which generates a sulfonic acid is suitable in the case of activation. A photo-oxide generating agent is a compound which separates an acid in the case of a photolysis. As a suitable photo-oxide generating agent, it is onium salt; 1 and 1-screw (p-chlorophenyl). - Although other photo-oxide generating agents indicated in this description for the activity in halogenation nonionic photo-oxide generating agent; and photoresist constituents including 2, 2, and 2-trichloroethane are mentioned, it is not limited to these.

[0026] Typically, an acid catalyst exists in the constituent of this invention in the amount of about 0.1 - 8% of abbreviation of solid content, and are about 0.5 of solid content - 5% of abbreviation preferably. In this invention, it is desirable that the mixture of an acid catalyst is used. As a suitable combination, the combination of a free acid and a photo-oxide generating agent and the combination of a free acid and a heat acid generator are mentioned. Generally such an acid catalyst is known, or is commercially available, and it can be used, without refining further. The constituent of this invention contains one or more solvents. The solvent of the arbitration which is compatibility is suitable for a compound. The solvent of low viscosity is desirable. As a suitable solvent, propylene glycol methyl ether acetate, 2-heptanone and ethyllactate; or 2-methoxy ethyl ether (jig lime), One or more [of glycol ether including ethylene glycol monomethyl ether and propylene glycol monomethyl ether]; Methoxybutanol, The solvent which has both the ether including an ethoxy butanol, methoxy propanol, and ethoxy propanol, and hydroxyl; Methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Ester including dipropylene-glycol-monomethyl-ether acetate and other 2 base ester; although a gamma-butyrolactone is mentioned to a propylene carbonate list, it is not limited to these. In this invention, especially a useful suitable solvent is a high-boiling point, i.e., a solvent which has at least preferably about 170 degrees C of about 190-degree C boiling points at least, comparatively. The mixture of a solvent can be advantageously used in this invention. Therefore, the solvent of this invention is mixable with other one or more solvents. Such other solvents may be any of a high-boiling point or a low-boiling point.

[0027] Although the constituent of this invention is not limited to arbitration by other one or more components and these, it can contain a plasticizer, a surface active agent, a leveling agent, a color, a pigment, a chromophore, etc., for example. It is added by the constituent of this invention and a plasticizer can improve the specific property of a constituent. As a suitable plasticizer, although 2 base ester including a dimethyl horse mackerel peat and dimethyl succinate is mentioned, it is not limited to these. The mixture of a plasticizer can be used in this invention. Typically, a plasticizer is used in the amount of about 0.5 - 10% of abbreviation of solid content, and are about 1 of solid content - 5% of abbreviation preferably. It is desirable that one or more plasticizers are used in the constituent of this invention. It is recognized by this contractor that a lot of plasticizers like [to 100% of - abbreviation] can be advantageously used in this invention to about 50 of solid content.

[0028] It sets to this invention and is Union as an advantageous leveling agent. Surface leveling agents including what is available as a trade name Silwet7604 from Carbide, or 3M The available surfactant FC430 is mentioned from Company. Selection and the amount of such a leveling agent are the matter of this contractor's capacity within the limits. The constituent of this invention can also function as antireflection coating. For example, when the polymer and/or cross linking agent which can construct a bridge contain an aromatic series radical, such a constituent can be used as an acid-resisting constituent for a 193nm radiation. In another mode, copolymerization or by mixing, it can be added by the constituent of this invention and a color or a chromophore can offer a useful acid-resisting constituent in the radiation of other wavelength.

[0029] 1 or more [of the desiccation component in a solvent, i.e., the polymer for which a bridge can be constructed,], 1 or more [of an acid catalyst], and 1 or more [of a cross linking agent] concentration changes according to various factors like the application approach. Generally, the solid content content of

the constituent of this invention is about 0.5 - 25% of the weight of the AUW of a constituent, and changes preferably in about 2 - 20% of the weight of the range of the AUW of a constituent. The constituent of this invention is prepared by mixing a component in order of arbitration. Especially, as a constituent of suitable this invention, the polymer which can construct a bridge is an aromatic aldehyde condensation product, and it is dodecylbenzenesulfonic acid (blocked) with which the acid catalyst was blocked, and it is tetra-butoxy glycoluryl preferably and tetramethoxy glycoluryl or tetra-butoxy glycoluryl, and the constituent whose solvent is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate further are mentioned for a cross linking agent.

[0030] The constituent of this invention is useful although flattening of the front face of bases including an electron device is carried out substantially. Although a semiconductor device like the wafer especially used in manufacture of a printed wired board, a conductor, and a semi-conductor as a useful base is mentioned, it is not limited to these. The constituent of this invention can be applied to a base and flattening can be carried out with the various means of arbitration including spin coating. When applied to a base, the constituent of this invention offers coating or the layer deposited on the front face of a base. When a constituent is applied to a thing like a semi-conductor wafer by spin coating, the thickness of the film obtained can be controlled to be set to less than about 200Å - about 1.5 micrometers. One or more [of the polymer / molecular weight / for which this invention can construct / whose a Mw/Mn value it is 8000 or less and is at least 1.5 / a bridge] It is a constituent containing 1 or more [of an acid catalyst], 1 or more [of a cross linking agent], and 1 or more [of a solvent]. The polymer in which this bridge formation is possible as a monomeric unit Said constituent of further the polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge which is about 3 % of the weight at least including the monomer which has at least one hydroxyl The method including the process which hardens this constituent selectively at least by heating this base at sufficient temperature to make it deposit on the front face of a base, and harden this constituent selectively at least to; pan of offering on a base the front face by which flattening was carried out substantially locally is offered.

[0031] Drawing 1 is the sectional view of Bahia 12 in the layer 10 which has aperture deposited on the base 16, it fills up with this Bahia thoroughly with the constituent 14 of this invention, and this constituent 14 forms the front face by which carried out the overcoat of the layer 10 which has aperture, and flattening was carried out substantially. The base by which flattening was carried out substantially means the base which has the aperture with which it filled up substantially. The aperture "with which it filled up substantially" has the aperture restoration ratio (aperture fill ratio; AFR) of about 2 - abbreviation 100. Formula A/B defines for the aperture which AFR has a larger aspect ratio than 2, and has the size of 0.5 micrometers or less preferably, A is the height of the constituent for aperture restoration within aperture among a formula, and B is the film of the constituent for aperture restoration on the front face of the layer which has aperture, or the thickness of a layer. This relation is further shown in drawing 2, and drawing 2 is the sectional view of Bahia 12 in the layer 10 which has the aperture arranged on a base 16, and it fills up with this Bahia substantially with the constituent 14 of this invention. Above-mentioned AFR can be determined about the aperture with which it filled up thoroughly as shown in drawing 1, or the aperture with which it filled up selectively as shown in drawing 2.

[0032] Typically, about 75 degrees C - about 250 degrees C of constituents of this invention are preferably hardened selectively at least by being heated at the temperature of about 90 degrees C - about 225 degrees C. It says "it hardens selectively at least" and that the constituent for aperture restoration is constructing the bridge about 10% at least. As for the constituent for aperture restoration, it is more desirable that a bridge is constructed over a bridge being constructed substantially preferably and thoroughly. The constituent of this invention can be hardened by covering the base covered with this constituent over one step or 2 step BEKU. 1 step BEKU is sufficient temperature to construct a bridge substantially preferably selectively at least in the constituent of this invention, and time amount, and heats this constituent. By the exception method, although 2 step BEKU can be used and this 2 step BEKU is not enough to harden the constituent of this invention, this constituent is heated at the 1st temperature which can be made to be able to carry out a reflow of this constituent, and can raise flattening, then this constituent is heated by the 2nd sufficient temperature and time amount to construct a bridge substantially preferably selectively at least. When 2 step BEKU is used, as for the base containing the constituent of this invention, AFR is preferably heated at least 15% at least 10% by temperature and time amount which increase at least 25% more preferably. [0033] One or more [therefore, / of the polymer / weight average molecular weight / for which this invention can construct / whose a Mw/Mn value it is 8000 or less and is at least 1.5 / a bridge] It is a constituent containing 1 or more [of an acid catalyst], 1 or more [of a cross linking agent], and 1 or more [of a solvent]. The polymer in which this bridge formation is possible as a polymerization unit Said constituent of further the polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge which is about 3 % of the weight at least including the

monomer which has at least one hydroxyl The front face on a base which heats this base at 1st sufficient temperature to make it deposit on a base and carry out a reflow of the; this constituent; Ranks second, and includes the process which heats this base at 2nd sufficient temperature to harden this constituent and by which flattening was carried out substantially locally is also offered. As for a base, it is desirable to have one or more aperture.

[0034] Such a process produces the base which has the polymer film, coating, or the layer over which the bridge was constructed and which has the front face by which flattening was carried out substantially. This film as a polymerization unit 1 or more [of the polymer which can construct a bridge], and 1 or more [of a cross linking agent] are included. The polymer in which this bridge formation is possible 8000 or less weight average molecular weight, And it has the Mw/Mn value of at least 1.5, and the polymer in which this bridge formation is possible has the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit, and further, this hydroxyl is about 3 % of the weight, even if there are few polymers in which this bridge formation is possible. This invention is useful especially although Bahia is protected in the dual DAMASHIN process in semi-conductor manufacture to offering the front face by which flattening was carried out substantially locally, and coincidence. Therefore, this invention is a base which has aperture and the constituent containing the polymer by which the bridge was constructed over this aperture is included. 1 or more [of the polymer over which the this polymer over which the bridge was constructed can construct a bridge as a polymerization unit], and 1 or more [of a cross linking agent] are included. The polymer in which this bridge formation is possible has 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5. The base which has said aperture of the polymer over which this hydroxyl can further construct a bridge which is about 3 % of the weight at least including the monomer in which the polymer in which this bridge formation is possible has at least one hydroxyl as a polymerization unit is offered.

[0035] In a dual DAMASHIN process, first, aperture including Bahia is formed in bases including a dielectric layer, antireflection coating is applied to arbitration, subsequently, a photoresist layer is applied, pattern attachment of the trench is carried out, a resist is exposed and developed, and a trench is etched further. In such a process, if the bottom product of aperture is not protected, it may receive breakage. This invention has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5. It is a constituent for aperture restoration containing 1 or more [of the polymer which can construct a bridge], 1 or more [of an acid catalyst], 1 or more [of a cross linking agent], and 1 or more [of a solvent]. It has the monomer in which the polymer in which this bridge formation is possible has at least one hydroxyl as a polymerization unit. Further the polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge is about 3 % of the weight at least. The approach of protecting the bottom product of aperture in the manufacture including the process heated to sufficient temperature to make said constituent for aperture restoration deposit on the front face of a base, and harden this constituent for this base to; pan of an electron device is offered.

[0036] The dual DAMASHIN process is important in manufacture of a semiconductor device. One or more [of this 1st aperture] is selectively filled up with the constituent for aperture restoration at least. therefore, this invention -- a base -- the 1st two or more aperture -- providing --;b -- this constituent One or more [which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 / of the polymer for which a bridge can be constructed] The polymer in which this bridge formation is possible contains the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit including 1 or more [of an acid catalyst], 1 or more [of a cross linking agent], and 1 or more [of a solvent]. Are said constituent for aperture restoration which is about 3% of the weight over which this hydroxyl can further construct a bridge of a polymer, and a;c this base is heated. this constituent is hardened selectively at least -- making --;d -- the 2nd aperture which connects two or more [of the 1st aperture with which it filled up selectively at least] -- plasma etching -- carrying out --; -- further -- e -- this constituent hardened selectively at least -- this -- the process removed from the 1st two or more aperture is included -- The approach of manufacturing an electron device is offered. In such a dual DAMASHIN process, as for a process, it is desirable to include further the process which makes antireflection coating deposit on the front face of the constituent for aperture restoration, and it is more desirable to make a photoresist deposit on the front face of this antireflection coating. Subsequently, before etching, actinic rays are used for a photoresist and it is exposed. In such a process, it is still more desirable that the plasma-etching rate of the constituent for aperture restoration and a base conforms substantially.

[0037] When the aperture restoration matter of this invention is plasma-etching-proof nature too much, i.e., being slowly etched rather than the matter which has aperture like a dielectric layer, while etching a trench, a problem arises. When the matter 20 which has aperture is etched about such a case and it forms a trench

22, "a fence (fence)" or the ORGANO metallic (organometallic) polymer residue 24 with it difficult [to remove] adjoins the matter 26 for aperture restoration, and produces drawing 3 . Such a fence 24 has the case in the copper 28 of a dual pellet syn conformation object as shown in drawing 4 where it remains after metalization.

[0038] By fitting substantially the plasma-etching rate of the matter for aperture restoration to the plasma-etching rate of the layer which has the aperture of a base, formation of such a fence is reduced or it is removed. The plasma-etching rate of the constituent for aperture restoration of this invention can be adjusted by adjusting the ratio to the non-aromatic radical of the aromatic series radical in this constituent. For example, the plasma-etching rate of this matter increases by reducing the content of the aromatic series radical in the matter. Therefore, for application which requires that the plasma-etching rate of the aperture restoration matter should be more high, it is desirable to reduce the amount of the aromatic series radical in the polymer or cross linking agent in which it is possible, the content of the aromatic series radical in a constituent is reduced, for example, bridge formation. Such reduction of an aromatic compound content can be easily attained by using an aliphatic compound instead of an aromatic compound. Therefore, the plasma-etching rate of a constituent increases by replacing an aromatic series monomer by the aliphatic series monomer. For example, in manufacture of the semi-conductor using a dual DAMASHIN process, it is desirable that the plasma-etching rate of the constituent for aperture restoration suits substantially the plasma-etching rate of the layer which has aperture including a dielectric layer. As for "the plasma-etching rate which suited substantially", the plasma-etching rate of the matter which has aperture means that it is the etching-proof nature large twice from about 1 rather than the plasma-etching rate of the constituent for aperture restoration. As for the plasma-etching rate of the constituent for aperture restoration of this invention, it is desirable that it is 1 to 2 twice [which has aperture] the plasma-etching rate of the matter. When it fits substantially the plasma-etching rate of the layer which has a constituent for aperture restoration, and aperture, the content of the aromatic series radical of the polymer in the constituent for aperture restoration for which a bridge can be constructed is low, for example, it is preferably desirable that an aromatic series radical is not included substantially more preferably less than about 5% of the weight less than about 10% of the weight.

[0039] One or more [therefore, / which has about 8000 or less weight average molecular weight and the Mw/Mn value of at least 1.5 on the front face of the base with which this invention has aperture in a layer / of the polymer for which a bridge can be constructed] It is the constituent for aperture restoration which contains one or more [of a solvent] in 1 or more [of an acid catalyst], and or more 1 list of a cross linking agent. The polymer in which this bridge formation is possible contains the monomer which has at least one hydroxyl as a polymerization unit. The polymer for which this hydroxyl can construct [this] a bridge is about 3 % of the weight at least. At least one of the polymer in which this bridge formation is possible, and these the cross linking agents contains an aromatic series monomer as a polymerization unit. At least one of the polymers and these cross linking agents in which this bridge formation is still more possible Process; and the base which contain an aliphatic series monomer as a polymerization unit and on which said constituent for aperture restoration is made to deposit The process which heats this constituent at sufficient temperature for making it harden selectively at least is included. The plasma-etching rate of; this constituent for aperture restoration, The approach of protecting the bottom product of the aperture in manufacture of an electron device that the plasma-etching rate of the layer which has this aperture conforms substantially is offered.

[0040] moreover, the base which has one or more aperture in a layer according to this invention -- it is -- this -- said base with which the etch rate of the polymer over which the bridge was this constructed, and the etch rate of the layer which has aperture conform substantially is offered including the constituent for aperture restoration with which one or more aperture contains the polymer over which the bridge was constructed. Although this invention is indicated about manufacture of a semi-conductor, this invention is recognized to be what can be used in a wide range application object. It is recognized that this invention is also useful to comprehensive flattening of a base. The following example means illustrating the further various modes of this invention, and does not mean limiting the range of this invention in any modes.

[0041] The compound for example 1 aperture restoration is metacresol-Para-cresol. - 2, 5-dimethoxy phenol novolak polymer (the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) solution of solid content 21.118g 30%) As a Mn800 and Mw2500g/mol, Tg83 degree C, a Para-toluenesulfonic acid mono-hydrate (5.02% solution in PGMEA, 1.125g, 0.5 % of the weight of solid content), and a cross linking agent They are FC430 (more nearly available (inside of PGMEA 1%) than 3M company) (g [0.337], 0.05% of solid content), and a dimethyl horse mackerel peat (although it is the 5% of the total solid content) as

tetramethoxy glycoluril (0.748g, 15% of solid content), and a surface activity leveling agent. It was prepared by being contained in count of solid content, twisting and mixing 0.323g and PGMEA26.32g (26.321g). This prepared the 50g sample at 15% of solid content. a compound is enough to dissolve the matter -- a period roll should be carried out and let the 0.2-micron Pori (tetrafluoroethylene) (PTFE) filter pass before an activity -- it passed.

[0042] This solution is 3000rpm, and it was designed so that 3000A film thickness might be produced on a title after BEKU. This solution was applied on the wafer by which pattern attachment was manually carried out so that it might have Bahia of various sizes with a depth of about 1 micrometer. Subsequently, the wafer rotated by 3000rpm, then, subsequently was first heated for 60 seconds at 205 degrees C for 60 seconds by 90 degrees C. Although it had the same size of 250nm, Bahia separated in the different consistency or different pitch all over a field was estimated by the scanning electron microscope (SEM). Drawing 5 is SEM of Bahia with which it filled up which has the pitch of 1:1. Drawing 6 is SEM of Bahia with which it filled up which has the pitch of 1:3. Drawing 7 is Bahia which has the pitch of 1:6 and with which it filled up (isolated). These data have the gap-filling property excellent in this compound, and show an over filling (overfill), i.e., carried out the overcoat and thoroughly filled up with Bahia, a little about the structure evaluated.

[0043] The 2 para-toluenesulfonic acid of examples was replaced with 25% solid content solution in the ISO-propanol of blocked 0.479g dodecylbenzenesulfonic acid (Nacure 5225 [available from King Industries, Norwalk, and Connecticut]) as a heat acid generator, and the approach of an example 1 was repeated except for the weight of the component of further others having been changed. the :metacresol-Para-cresol -2 whose used compound is as follows, and 5-dimethoxy phenol novolak polymer (30% solid content solution in PGMEA --) dodecylbenzenesulfonic acid (25% solid content solution in ISO-propanol --) blocked 33.581g As 0.479g, 1% of solid content, tetramethoxy glycoluril (1.800g, 15% of solid content), and a leveling agent FC430 (1% solution in PGMEA,g [0.603], 0.005% of solid content), a dimethyl horse mackerel peat (it does not contain in calculation of 0.528g, 5% of solid content, and solid content), and the remainder are PGMEA(s).

[0044] The approach of an example 2 was repeated except for the example 3 tetramethoxy glycoluril cross linking agent having been permuted by tetra-butoxy glycoluril. therefore, the :metacresol-Para-cresol -2 whose compound was as follows and 5-dimethoxy phenol novolak polymer (30% solid content solution in PGMEA --) dodecylbenzenesulfonic acid (25% solid content solution in ISO-propanol --) blocked 301.268g and 75.95% of solid content 9.520g, 2% of solid content, tetra-butoxy glycoluril (26.180g) They are 22% of solid content, FC430 (1% solution in PGMEA,g [5.950], 0.05% of solid content), a dimethyl horse mackerel peat (it does not contain in calculation of 5.950g, 5% of solid content, and solid content), and 322.512g PGMEA. This prepared the 700g sample at 17% of solid content. The sample was diluted by less than 10% of solid content, and the spin coat was carried out on the wafer which has Bahia with a depth of 1 micrometer (3000rpm). Subsequently, the wafer was heated for 60 seconds at 205 degrees C. Although it filled up with Bahia isolated for the lower solid content content substantially, it filled up with Bahia in the field of dense structure selectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

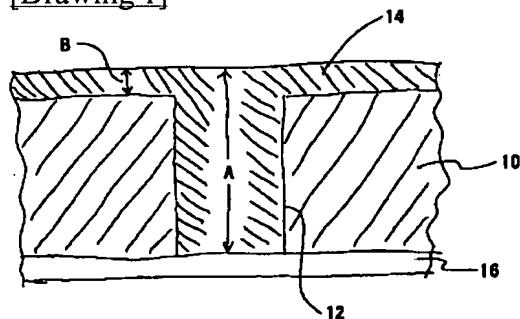


図 1

[Drawing 2]

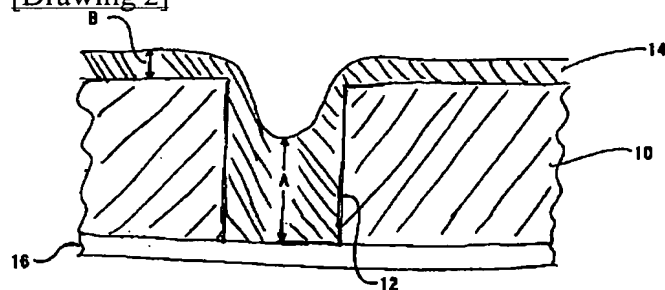


図 2

[Drawing 3]

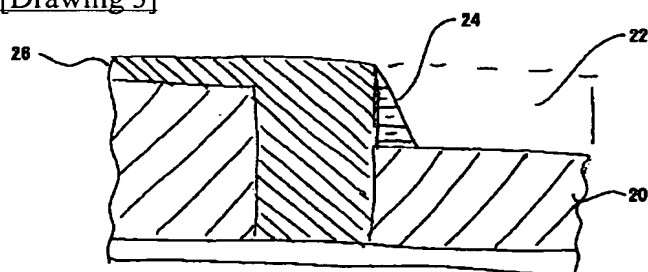


図 3

[Drawing 4]

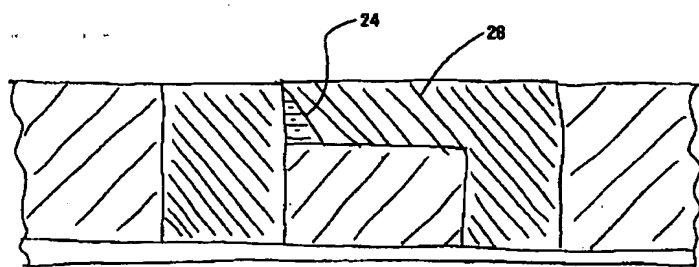


図 4

[Drawing 5]

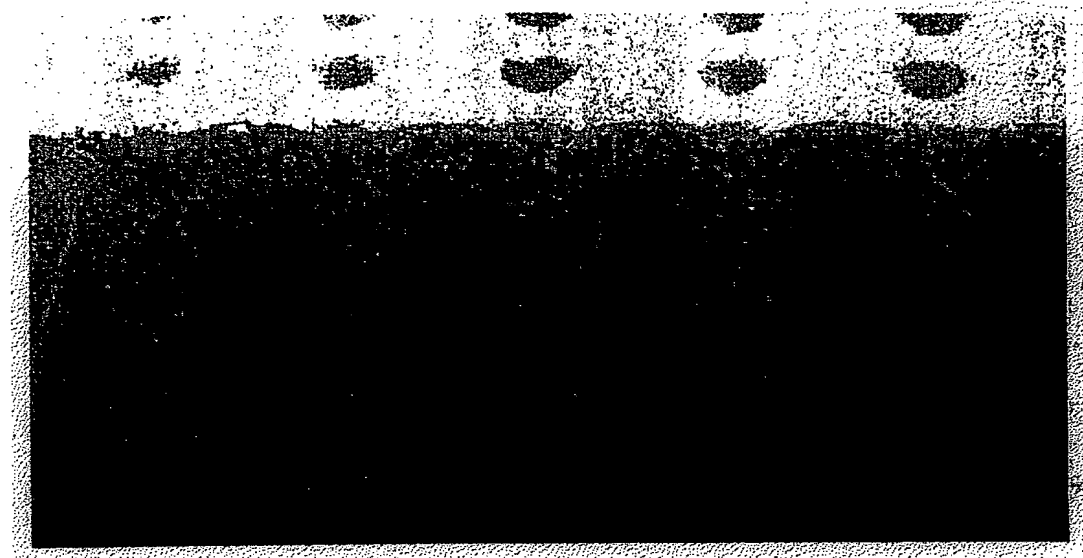


図 5

[Drawing 6]



図 6

[Drawing 7]

BEST AVAILABLE COPY

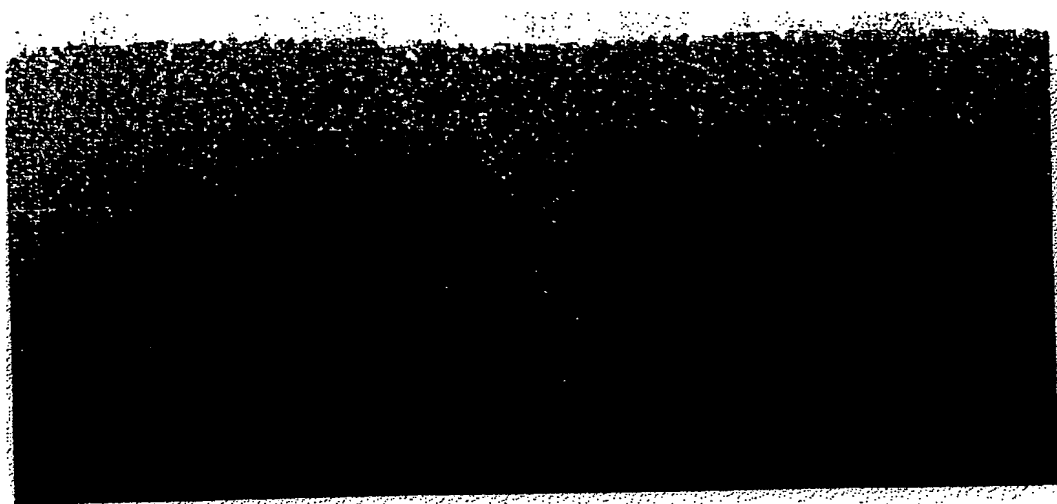


図 7

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY